

Universitäts- und Landesbibliothek Tirol

Die chemische Technologie der Brennstoffe

Chemischer Theil

Fischer, Ferdinand

1897

Untersuchung der Brennstoffe

Untersuchung der Brennstoffe.

Bei der Untersuchung der Brennstoffe, namentlich der fossilen, ist zunächst zu berücksichtigen die Form und Größe der Stücke, die Festigkeit derselben, fremdartige Einnengungen u. dergl. Es ist ferner zur Beurtheilung einer Kohle zu empfehlen, nicht nur eine Durchschnittsprobe zu untersuchen, sondern auch eine Anzahl einzelner, schon äußerlich verschiedener Stücke, um so die Verschiedenheit in der Zusammensetzung festzustellen.

Scheurer-Kestner breitete einen Kohlenhaufen von etwa 20 000 kg Gewicht gleichmäßig aus, nachdem die größeren Stücke vorher zerkleinert waren; und entnahm hierauf von der ganzen Fläche des Haufens, der 50 qm einschloß, eine Probe von 100 kg. Diese Probe wurde in einer Mühle zerkleinert, die zerkleinerte Substanz ausgebreitet und durch zwei sich kreuzende Linien in vier Portionen getheilt, und die mit den Spitzen zusammenstoßenden Flächen entnommen. Diese Operation wurde so oft wiederholt, bis die Substanz auf etliche Kilogramm sich gemindert hatte, diese nun sorgfältig pulverisirt und mit der Theilung wie vorher fortgefahren, bis schließlich eine Probe von 200 g erhalten wurde.

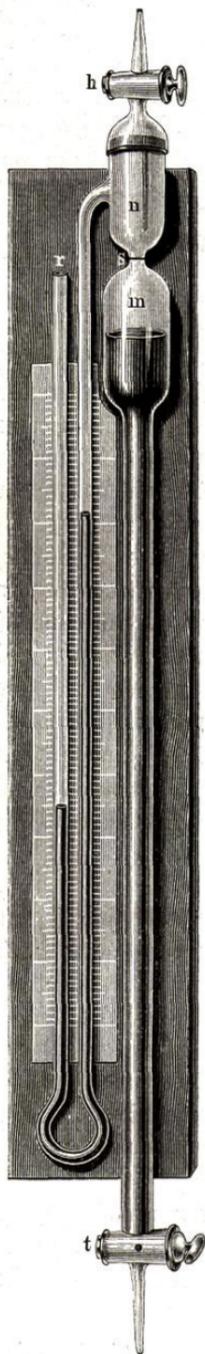
Specifisches Gewicht. Da die Brennstoffe durchweg porös sind, so kann entweder das specifische Gewicht der Substanz selbst, oder der ganzen Stücke mit Einschluß der Poren in Frage kommen. Ersteres kann man passend mit dem von F. Röhrff¹⁾ angegebenen Apparat (Fig. 112, a. f. S.) ermitteln. Das Glasgefäß *n* von etwa 25 cem Inhalt ist durch einen engen, die Marke *s* tragenden Hals mit dem Gefäß *m* von etwa 40 cem Inhalt verbunden, welches wieder in ein etwa 65 mm langes und 10 mm dickes Glasrohr mit dem Hahn *t* ausläuft. Das Gefäß *n* trägt seitlich das Manometer *r* und oben eine aufgeschliffene Kappe mit dem Glashahn *h*.

Zur Anstellung eines Versuches wird das Manometer *r* zur Hälfte, das Gefäß *m* nebst Rohr aber bis in das Gefäß *n* mit Quecksilber gefüllt. Durch Öffnen des Hahnes *t* wird nun das Quecksilber bis zur Marke *s* abgelassen,

¹⁾ Dingl. 1879, 232, *417.

ein passendes Glasrohr in das Gefäß *n* gebracht, die Kappe bei geöffnetem Hahn *h* fest aufgesetzt und dieser dann geschlossen. Nun wird durch Öffnen

Fig. 112.



des Hahnes *t* so lange Quecksilber abgelassen, dessen Volum durch Wägung bestimmt wird, bis das Manometer eine Druckverminderung von etwa 0,5 Atm. zeigt. Dann wird ein zweiter Versuch in derselben Weise gemacht, nur wird das Glasrohr in *n* mit der zu untersuchenden Substanz, deren Gewicht vorher ermittelt ist, gefüllt. Hierbei ist darauf zu achten, daß der Stand des Quecksilbers im Manometer genau derselbe ist, wie im ersten Versuch, so daß also der Druck im Innern des Apparates in beiden Versuchen gleich ist. Aus zwei solchen zusammengehörigen Versuchen läßt sich das Volum der verdrängten Luft berechnen.

Bezeichnet man den Abstand der Quecksilberoberflächen im Manometer mit *m*, den von einem Barometer abgelesenen Luftdruck mit *b*, so ist $b - m = d$ der Druck, unter welchem sich die Luft im Apparat befindet. Ferner sei *q* das Volum des im ersten, *q'* das Volum des im zweiten Versuch abgelassenen Quecksilbers. Mit *v* und *v'* sei das gesammte Volum der Luft im ersten und zweiten Versuch bezeichnet. Das Volum des Röhrenabschnittes, in welchem das Quecksilber in dem einen Manometer steigt, sei *x*, dann verhält sich

$$v : (v + q - x) = (b - m) : b \quad \text{und} \quad v' : (v' + q' - x) = (b - m) : b.$$

Aus diesen beiden Gleichungen folgt, wenn man schließlich $(b - m) = d$ setzt: $v - v' = \frac{(q - q')d}{m}$; *v - v'* ist aber das Volum des zu untersuchenden Körpers. Es läßt sich dieses also aus den Werthen *q*, *q'*, *m* und *b* berechnen.

Zur Bestimmung des specifischen Gewichtes ganzer Stücke werden dieselben mit einer dünnen Schicht Paraffin oder Wachs überzogen, worauf man in bekannter Weise ihr Gewicht an der Luft und im Wasser ermittelt. Der Unterschied beider specifischen Gewichte giebt Aufschluß über die Porosität der untersuchten Stücke. Immerhin ist sehr wohl zu berücksichtigen daß diese Angaben nur dann die Dichtigkeit der Brennstoffe selbst genau darstellen, wenn gleichzeitig von dem betreffenden Stücke die Menge der Asche und ihr specifisches Gewicht bestimmt ist. Dabei ist zu be-

merken, daß die Aschenbestandtheile nach dem Verbrennen der Kohle voraussichtlich eine andere Dichte haben als vorher, um so mehr Schwefelkies in Eisenoxyd, Calciumcarbonat in Calciumoxyd oder Calciumsulfat übergehen. Die Bestimmung des specifischen Gewichtes ist wohl geologisch wichtig, für technische Zwecke aber unwesentlich.

Bestimmung der eingeschlossenen Gase. Um die in Kohlen eingeschlossenen Gase zu erhalten, bringt Meyer¹⁾ die Kohlen in kochendes Wasser, kocht weiter, um zunächst die mitgerissene atmosphärische Luft zu entfernen und fängt erst dann die entwickelten Gase auf, um sie in der bei der Untersuchung der Gase besprochenen Weise zu untersuchen. Parry²⁾ und Thomas³⁾ erhitzen Koke oder Braunkohle im luftleeren Raume und saugen die Gase mittels der Quecksilberluftpumpe ab.

Es erscheint noch keineswegs ausgemacht, ob die bisher gefundenen Gase bereits fertig in den Kohlen enthalten sind oder nicht vielmehr erst beim Erwärmen, namentlich wenn dieses unter Wasser geschah, gebildet wurden. Jedenfalls hat diese Untersuchung, vorläufig wenigstens, keinen technischen Werth.

Bestimmung des Wassergehaltes. In der Regel werden zur Bestimmung des Wassergehaltes 1 bis 5 g des Brennstoffs bei 100 bis 110° getrocknet, bis zwei auf einanderfolgende Wägungen keine Gewichtsabnahme mehr erkennen lassen⁴⁾. Schondorff⁵⁾ trocknet die Kohle sogar bei 90°, Richardson⁶⁾ bei 100°, Hinrichs⁷⁾ trocknet die fein gepulverte Kohle auf einem Uhrglase eine Stunde bei 115°. Regnault⁸⁾ meint aber, daß die Wasserbestimmungen bei 100° ungenau seien, sobald die Kohle Thon enthalte, da dieser erst bei Rothglut sein Wasser verliere. Richters⁹⁾ bringt zur Bestimmung des hygroskopischen Wassers die fein gepulverte Kohle zunächst unter eine Glocke neben ein Schälchen mit Wasser, läßt bei 15° stehen und trocknet dann bei 100°.

Daß diese gewöhnlichen Trockenmethoden keineswegs genaue Resultate geben, zeigen u. A. folgende Versuche.

Fein gepulverte Bantorfer Kohle verlor, 3 Stunden auf 110° erhitzt, 1,83 Proc. und wurde in einer Nacht über Wasser wieder 2,59 Proc. schwerer. 2,153 g derselben Probe zwischen zwei Uhrgläsern (Fig. 113, a. f. S.) drei Stunden auf 100 bis 105° erhitzt, wogen 2,060 g,

nach zweitägigem Stehen an der Luft und ein-	
stündigem Erhitzen auf 110°	2,083
nach weiteren drei Stunden	2,105
zwei Tage über Wasser	2,199
drei Stunden auf 110° erwärmt	2,129
acht Tage an der Luft	2,202
zwei Stunden auf 110° erwärmt	2,147

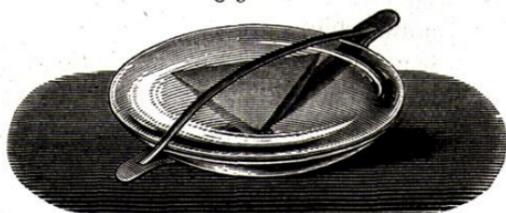
1) J. pr. Chem. II, 5, 144, 407; Dingl. 1871, 201, 461; 1872, 204, 462; 206, 496. — 2) Dingl. 1872, 204, 470. — 3) Chem. News 1877, 249. — 4) Kerl: Probirbuch, S. 131; Stein: Untersuchung der Steinkohlen Sachsens, S. 14. — 5) Ztschr. f. B. H. Sal. 1875, 138. — 6) J. pr. Chem. 11, 165; Dingl. 1836, 67, 212. — 7) J. anal. Chem. 1869, 132. — 8) Ann. de min. III, 12, 161. — 9) Dingl. 1870, 195, 320.

2,471 g derselben Probe, auf einem offenen Uhrschälchen zwei Stunden auf 100° erwärmt, wogen 2,423 g

nach einer Stunde auf 110°	2,435
nach zwei Stunden auf 110°	2,464
dann eine Nacht über Wasser	2,550
wieder drei Stunden auf 110°	2,473
dann eine Nacht über Wasser	2,559
wieder zwei Stunden auf 110°	2,487

Die Kohle hatte also beim ersten Versuch zwischen zwei Uhrgläsern trocken 78 mg oder 4 Proc., auf dem offenen Uhrglase aber in zwei Tagen

Fig. 113.



64 mg oder 2,6 Proc. zugenommen, und zwar wie folgender Versuch zeigt durch Aufnahme von Sauerstoff.

4 g derselben Kohlenprobe wurden in einem Röhrchen drei Stunden lang auf 100 bis 110° erwärmt und dabei zwei Liter trockne, kohlenäurefreie Luft übergeleitet; die Kohle verlor 1,778 Proc., die übergeleitete Luft aber enthielt:

Wasser	1,844 Proc. der Kohle,
Kohlensäure	0,125 " " "
Kohlenstoff	0,049 " " "
Wasserstoff	0,022 " " "

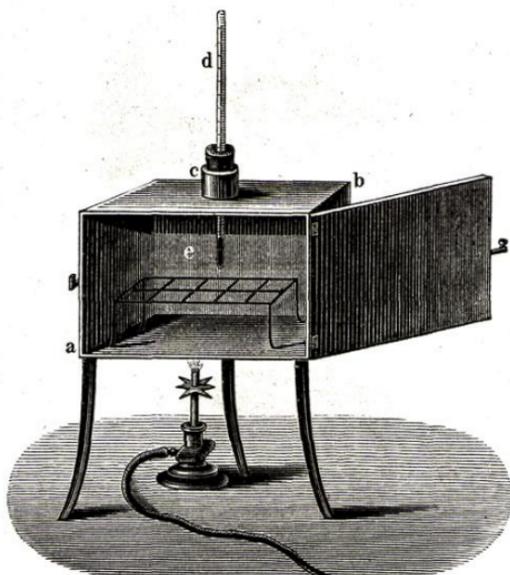
Die Kohle hatte also in den drei Stunden 0,07 Proc. Kohlenwasserstoff und 0,125 Proc. Kohlensäure abgegeben, dagegen 0,262 Proc. Sauerstoff aufgenommen. Wahrscheinlich ist auch ein Theil der Kohlensäure und des Wassers erst durch Oxydation der Kohlenbestandtheile gebildet. Bei der Bestimmung des Wassers in den fossilen Brennstoffen ist daher der Zutritt der atmosphärischen Luft auszuschließen oder doch möglichst zu beschränken.

Für technische Zwecke erwärmt man daher 2 bis 4 g des zu untersuchenden Brennstoffes zwischen zwei Uhrgläsern oder in einem Tiegel mit gut schließendem Deckel zwei Stunden lang auf 100 bis 110° im Luftbade, läßt erkalten und wiegt. Das Trocknen geschieht passend in dem aus starkem Kupferblech hergestellten Kasten *ab* (Fig. 114), dessen Oeffnung *c* ein Thermometer *d* trägt, während die Uhrgläser und Tiegel auf das Gestell *e* gesetzt werden.

Für wissenschaftlich genaue Versuche erwärmt man das Glasrohr *b* (Fig. 115) mit der zu untersuchenden Probe in dem mit Thermometer *c* versehenen Kupfergefäß *a* auf 100°, pumpt mittels der Luftpumpe *e* die Luft aus, läßt nach einiger

Zeit durch Oeffnen des Hahnes *f* durch pyrogallussaures Kali vom Sauerstoff befreite Luft oder Wasserstoff eintreten, welche durch das Chlorcalciumrohr *d*

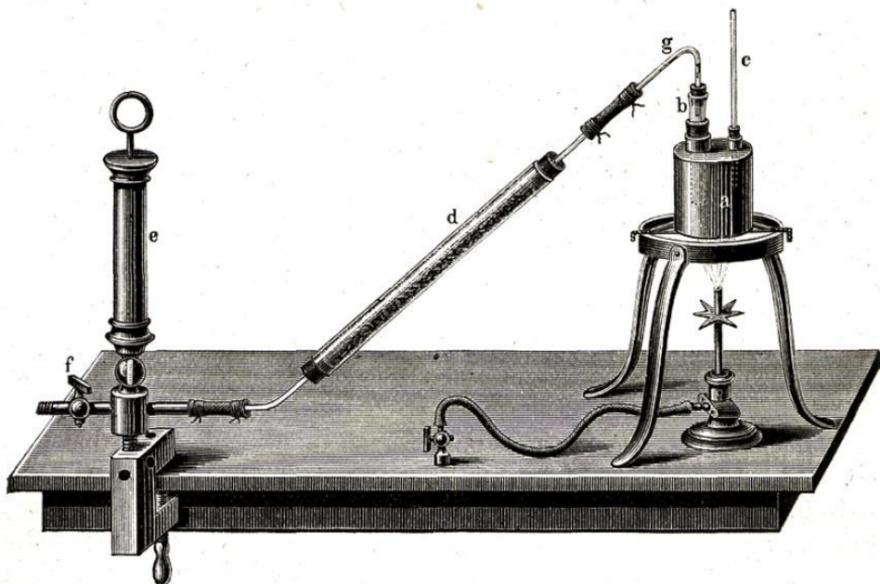
Fig. 114.



getrocknet werden und wiederholt diese Operation noch einige Male. Bequemer ist jedoch die Anwendung des Kochleder'schen Trockenapparates¹⁾. Der Cylinder von Kupferblech *B* (Fig. 116, a. f. S.) ist mit Paraffin gefüllt und trägt das Gefäß aus Eisen oder Glas *A*, welches Quecksilber enthält. In dieses Quecksilber taucht ein Thermometer und das Glasrohr *C* mit der zu untersuchenden Probe. Man leitet nun durch das unten etwas umgebogene Rohr *b* einen langsamen Strom trocknen Wasserstoff oder Kohlen säure ein, das durch das Rohr *a* entweichende Gas

aber zum Vergleich durch ein Rohr mit Chlorcalcium oder Schwefelsäure, um durch Wägung desselben gleichzeitig eine directe Wasserbestimmung auszuführen

Fig. 115.



1) Z. pr. Chem. 66, 208.

Nach zweistündigem Erwärmen auf 100° ist die Trocknung völlig beendet. Statt dieses Paraffin- und Quecksilberbades kann man natürlich auch ein Luftbad

Fig. 116.

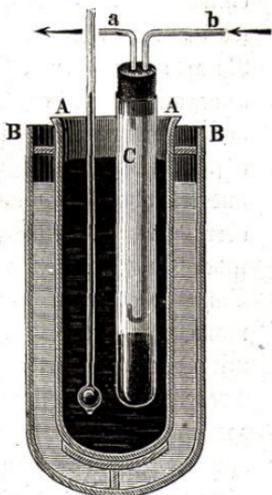


Fig. 117.



Fig. 118.



(Fig. 114) nehmen, dessen Decke eine entsprechende Oeffnung zum Einsenken des Rohres C hat.

Da die getrockneten Brennstoffe sehr hygroskopisch sind, so muß man sie bis zur Wägung in einem bedeckten Gefäß über concentrirter Schwefelsäure (Fig. 117) oder über Chlorcalcium, wie Fig. 118 andeutet, abkühlen lassen.

Bestimmung der Koksausbeute. Um bei der Untersuchung von Steinkohlen die Koksausbeute zu bestimmen, glüht G. Hinrichs¹⁾ 1 bis 2 g derselben in einem Platintiegel $3\frac{1}{2}$ Minuten über einer Bunsen'schen Flamme, dann $3\frac{1}{2}$ Minuten über dem Gebläse. Letzteres Verfahren führt leicht zu Verlusten.

Nach Merz²⁾ werden etwa 5 g Kohle in einen bedeckten Porzellantiegel gebracht, der in einen zur Hälfte mit Thonpulver gefüllten, ebenfalls bedeckten Thontiegel so eingesetzt wird, daß die beiden Wände der Tiegel 1 bis 2 cm von einander abstehen. Der so gebildete Zwischenraum wird mit Holzkohlenstücken ausgefüllt und dann wird der Tiegel im Holzkohlenfeuer eine Stunde lang der

¹⁾ Ztschr. anal. Chem. 1869, 133. — ²⁾ Civiling. 1876, 218.

Rothglühhitze ausgesetzt. Merz erhitzte immer vier solche Tiegel gleichzeitig. Das Verfahren ist unbequem, ungenau und giebt keine der Technik entsprechenden Resultate, da die Erwärmung eine zu langsame ist. Ganz unbrauchbar ist die Koksbestimmung vor dem Löthrohr¹⁾.

Nichters²⁾ mischt 1 g der fein geriebenen lufttrocknen Kohle mit fein geschlämmtem Quarzpulver. Das Gemenge wird in einen 3 cm hohen und weiten Platintiegel lose eingetragen und bei aufgelegtem Deckel mittels der Flamme eines einfachen Bunsen'schen Brenners, welche bis zur äußersten Spitze eine Höhe von etwa 18 cm hat, so lange erhitzt, als noch mit leuchtender Flamme brennbare Gase entweichen. Der Tiegel wird dabei so tief in die Flamme eingesenkt, daß sein Boden etwa 6 cm von der Brennermündung entfernt ist. Sobald die Gasentwicklung beendigt ist, wird der Koksstüchen vorsichtig auf ein Eisenblech gebracht, so daß er mit seinem unteren Theil auf demselben ruht. Auf den Stüchen wird nun behutsam ein Gewicht von 0,5 kg gesetzt. Wird er bei dieser Belastung zerdrückt, so wird der Versuch mit einer geringeren Menge, bleibt er ganz, mit einer größeren Menge Quarzpulver, und zwar so lange wiederholt, bis der Stüchen im Stande ist, noch gerade das Gewicht zu tragen, ohne zerdrückt zu werden. Die Menge des angewandten Quarzpulvers dient als Maßstab für die Backfähigkeit der Kohle. Stark bakende Kohlen bedurften z. B. auf 1 g 2,8 g Quarz, hatten also eine Backfähigkeit von 2,8, Sinterkohlen nur 0,8. Durch Wägung wird gleichzeitig die Koksenausbeute bestimmt. — Diese Bestimmung der Backfähigkeit giebt jedoch keine, dem großen Arbeitsaufwand entsprechende Resultate, so daß sie kaum noch angewendet wird.

Schondorff³⁾ bringt 2 g gepulverte Kohle in einem Platintiegel in eine Bunsen'sche Flamme von 20 cm Höhe und einem stündlichen Gasverbrauch von 150 Liter, und zwar in einem Abstände von 3 cm zwischen Brennermündung und Tiegelboden, bis keine Flamme mehr unter dem Tiegeldeckel heraustritt.

Muck⁴⁾ empfiehlt dagegen folgende Regeln. Anwendung von nicht mehr als 1 g Probirgut, bei bakender Kohle noch weniger, Flamme nicht unter 18 cm Höhe, dünnes Drahtdreieck, 3 cm Abstand des Tiegelbodens von der Brennermündung, Tiegel von guter Oberflächenbeschaffenheit und mehr als 30 mm Höhe bei stark blühenden Kohlen (gewöhnlich von 40 mm Höhe und 24 mm Bodendurchmesser), Erhitzen bis zum völligen Verschwinden jeglicher Flamme zwischen Deckel- und Tiegelrand. Zur Beurtheilung des mitunter wichtigen Aufblähungsgrades empfiehlt sich eine Wiederholung der Verkokung bei gelinderer Erhitzung.

Aus einer größeren Versuchsreihe über den Einfluß der Kohlenmenge und der Art des Erhitzens mögen nur folgende Versuche mit der bereits erwähnten Bantorfer Kohle folgen.

0,89 g Kohle im Platintiegel nach Schondorff rasch erhitzt gaben 67,17 Proc. eines blasigen, glänzenden Koks, 2,5 g in derselben Weise behandelt 67,77 Proc. Dieselbe Kohlenmenge mit einer anfangs kleineren Flamme erhitzt gab 69,70 Proc. Koks, im Porzellantiegel aber 80,54 Proc. eines das dreis- bis vierfache Volum der Kohle einnehmenden glänzenden Koks.

1) Dingl. 1868, 189, 128. — 2) Dingl. 1870, 195, 71. — 3) Ztschr. f. B. u. S. 1875, 137. — 4) Chemische Beiträge S. 14.

Diese Versuche bestätigen lediglich die Erfahrungen von Stein¹⁾, nach denen entgegen der Angabe von Fleck²⁾, welcher die Backfähigkeit der Kohle direct von dem verfügbaren Wasserstoff ableitet, die Elementarzusammensetzung der Kohle keinen Aufschluß über das Backen oder Nichtbacken, sowie die Koks-

Fig. 119.



ausbeute der Kohle giebt. Dieses Verhalten ist wahrscheinlich bedingt durch die verschiedene nähere Zusammensetzung der einzelnen Bestandtheile. Einfluß hat ferner die Art der Erhitzung, die Feuchtigkeit der Kohle u. s. f. Dasselbe wird durch Muck bestätigt. Um daher übereinstimmende Resultate zu erhalten, ist allerdings die peinlichste Einhaltung der angegebenen Umstände erforderlich. Als Dreieck für den Platintiegel ist ein solches aus Platindraht (Fig. 119) allen anderen vorzuziehen.

Schondorff hat nach den äußeren Merkmalen der freien Oberfläche des erhaltenen Koksstückes die Kohle in fünf Gruppen getheilt, wie es das folgende Schema angiebt.

Die freie Oberfläche des im Platintiegel aus feingesiebttem Kohlenpulver hergestellten Koksstückens zeigt sich:

rauh,	} schwarz,	{	überall oder doch bis nahe zum Rande locker	1. Sandkohle,
fein-			fest gesintert, nur in der Mitte locker . . .	2. Gesinterte Sandkohle,
sandig,	} grau und fest, knospenartig aufbrechend . . .	{	überall fest gesintert	3. Sinterkohle,
glatt, metallglänzend und fest				4. Backende Sinterkohle,
				5. Backkohle.

Bei der Backkohle ist jedenfalls die Größe der Volumzunahme zu berücksichtigen.

Hilt theilt die Kohlen nach der Koksausbeute folgendermaßen ein:

Koksausbeute		
52,6 bis 55,5 Proc.		1. Gasreiche Sandkohlen,
55,5 "	60,0 "	2. Gasreiche (junge) Sinterkohlen,
60,0 "	66,6 "	3. Backende Gaskohlen,
66,6 "	84,6 "	4. Backkohlen,
84,6 "	90,0 "	5. Gasarme (alte) Sinterkohlen,
	über 90,0 "	6. Magere anthracit. Kohlen.

Schondorff³⁾ zeigt, daß diese Eintheilung nicht zutreffend ist, und daß auch die von Gruner⁴⁾ nicht den thatsächlichen Verhältnissen entspricht, welcher folgende fünf Gruppen unterscheidet:

¹⁾ Steinkohlen Sachsens, S. 19. — ²⁾ Dingl. 1866, 180, 470; 181, 48. — ³⁾ Ztschr. f. B. H. S. 1875, 149. — ⁴⁾ Dingl. 1873, 208, 424.

	Koksausbeute	Beschaffenheit der Koks
1. Trockene Kohle mit langer Flamme	50 bis 60 Proc.	} Pulverförmig oder gefrittet.
2. Fette Kohle mit langer Flamme (Gaskohle).	60 „ 68 „	
3. Eigentliche fette Kohle (Schmiedekohle)	68 „ 74 „	} Geschmolzen, stark zerklüftet.
4. Fette Kohle mit kurzer Flamme (Kokskohle)	74 „ 82 „	
5. Magere anthracitische Kohle	82 „ 90 „	Gefrittet oder Pulver.

Gruner¹⁾ empfiehlt die sogenannte Immediatanalyse, nach welcher die Koksausbeute, aschenfrei gerechnet, der Wassergehalt und aus der Differenz die Menge der flüchtigen Stoffe beim Verkoken bestimmt werden. Er glaubt, daß die Steinkohlen, welche den wenigsten Koks geben, auch die geringste Wärme beim Verbrennen entwickeln. Wie weit diese Angabe richtig ist, wird später bei der Theorie der Verbrennung besprochen werden.

In gleicher Weise wie die Koksausbeute der Steinkohlen wird auch das Kohlenausbringen für Torf und Holz bestimmt.

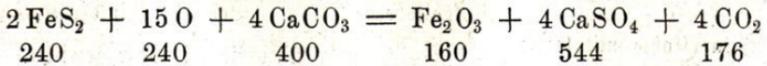
Bestimmung des Aschengehaltes. Diese Bestimmung wird meist in der Art ausgeführt, daß eine Probe des Brennstoffes so lange an der Luft erhitzt wird, bis alles Brennbares verschwunden ist. Nach Muck²⁾ wird das die feingepulverte Kohle enthaltende Platingefäß etwa eine Stunde durch eine kleine Flamme und dann allmählig stärker erhitzt. Schneller kommt man zum Ziele, wenn man gleich anfangs die gepulverte Kohle mit Alkohol befeuchtet, denselben abbrennt, und diese Operation mehrmals wiederholt. Um den letzten Rest von Kohle rasch zu veraschen, fügt Muck abermals etwas Spiritus hinzu, brennt diesen ab und glüht einige Zeit weiter.

Dieses letztere Befechten und Abbrennen des bereits fast ganz veraschenen Rückstandes beschleunigt allerdings die Verbrennung der letzten Kohlenreste, doch habe ich dabei einige Male einen geringen Verlust beobachtet, der wohl auf die Verflüchtigung von Alkalien oder Kalk mit den Spiritusdämpfen zurückzuführen ist; in der That zeigte die Alkoholflamme die bekannten Färbungen.

Kerl³⁾ erhitzt den gepulverten Rückstand der Verkokungsprobe auf einem sogenannten Köstcherben unter der vom Luftzuge nicht zu stark getroffenen Muffel bis zum völligen Verschwinden der schwarzen Theile.

Regnault⁴⁾ meint, ein Gehalt an Schwefeleisen mache das Verhältniß zwischen Asche und aschefreien Bestandtheilen der Kohlen unrichtig. Allerdings ist das aus dem Schwefelkies entstehende Eisenoxyd leichter, sind aber Carbonate zugegen, so wird dieser Fehler durch Bildung von Sulfat theilweise wieder ausgeglichen:

1) Dingl. 1874, 213, 70, 242, 430; 1876, 219, 178. — 2) Steinkohlenasche, S. 12; Chem. Beiträge, S. 21. — 3) Probirbuch, S. 138. — 4) J. pr. Chem. 13, 73, 143; Dingl. 1838, 68, 201.

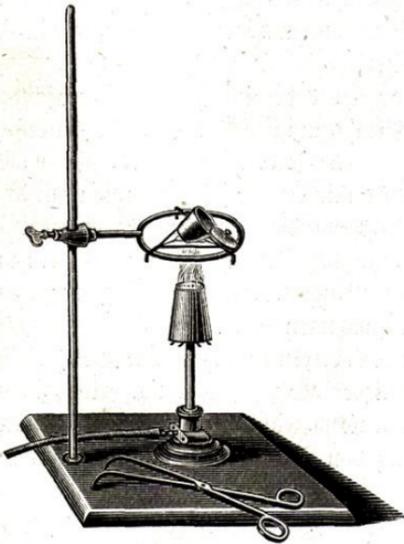


Völlig genau wird allerdings der Gehalt einer Kohle an unorganischen Bestandtheilen wohl kaum bestimmt werden können, da viele derselben beim Veraschen verändert werden. So hat Mayençon¹⁾ in französischen Kohlen folgende Beimengungen gefunden:

1. Weißer Anflug: Chlorammonium, Bromammonium, Sodammonium, Arsenigsäure, zuweilen Chloraluminium, selten Chlorberyllium.
2. Rother Anflug: Realgar in verschiedenen Zuständen.
3. Orange Anflug: Gemische der unter 1. genannten Stoffe mit Realgar, Auripigment und octaëdrischem Schwefel.
4. Gelber Anflug: Die vorigen Mineralien aber ohne Realgar.
5. Schwarzer Anflug: Arsenik, Ammoniumarsenit, Ammoniumsulfarseniat, Sulfite und Hyposulfite.
6. In dünnen Platten: Ammoniak- und Kalialaun, Aluminiumsulfat, Eisensulfat, Ammoniumsulfat, Chlor-, Brom- und Sodammonium, verschiedene Arsenverbindungen, krystallisirter Arsenik, Bleiglanz.

Deutsche Kohlen enthalten oft eingesprengten Kalkspath, welcher in größeren Mengen, namentlich bei gleichzeitigem Vorhandensein von viel Schwefelkies, die Erzielung übereinstimmender Aschenbestimmungen dadurch sehr erschwert, daß je nach dem Grade der Erhitzung mehr oder weniger desselben in Aetzkalk oder Sulfat verwandelt wird. In weitaus den meisten Fällen bleibt aber der durch derartige Beimischungen veranlaßte Fehler in der Aschenbestimmung unter $\frac{1}{4}$ Proc.

Fig. 120.

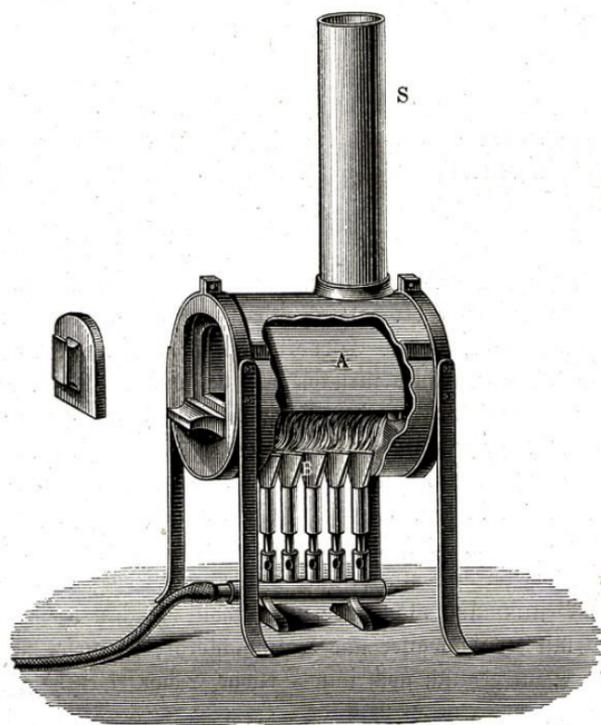


Zur Ausführung der Aschenbestimmung bringt man nun je nach dem erwarteten Aschengehalt 2 bis 5 g des zu untersuchenden Brennstoffes in die Platinschale oder einen schräg gelegten Platintiegel, wie Fig. 120 andeutet, erwärmt anfangs schwach, um das Backen der Kohle und das Verstäuben zu verhüten, und glüht dann stärker bis die Kohle völlig verbrannt ist, so daß zwei auf einander folgende Wägungen dasselbe Gewicht angeben. Hat man viele Bestimmungen auszuführen, so wird die Arbeit wesentlich dadurch erleichtert, daß man die in Schalen oder Tiegeln von Platin oder Porzellan befindlichen Proben in eine rothglühende Muffel stellt und von Zeit zu Zeit mit einem Platindraht umrührt,

¹⁾ Compt. rend. 86, 491.

bis eine völlige Verbrennung erreicht ist, was rascher der Fall ist, als auf offener Flamme. Sehr bequem ist namentlich der Gasmuffelofen von Wiesnegg

Fig. 121.



(Fig. 121), dessen 150 mm lange, 100 mm breite und 65 mm hohe Muffel A aus Chamotte durch die fünfstrahlige Gaslampe mit verstellbaren flachen Aufsätzen leicht auf Rothglut gebracht werden kann. Der Deckel B wird nur lose vor die Muffel gesetzt. Die zwischen Muffel und Chamottemantel aufsteigenden Gase entweichen durch den Schornstein S.

Eine Schmelzprobe der Asche vor dem Löthrohr gibt Anhaltspunkte über das Verhalten derselben auf dem Roost.

Wird eine Analyse derselben ausgeführt, so gibt die in bekannter Weise festgestellte Zusammensetzung derselben die erforderlichen Aufschlüsse.

Bestimmung des Schwefels. Nach Lassaigne¹⁾ kocht man die zu untersuchende Probe mit Königswasser und berechnet die Menge des vorhandenen Schwefelkieses aus der bei der Fällung mit Ammoniak erhaltenen Menge Eisenoxyd. Das Verfahren ist völlig unbrauchbar.

Fleck²⁾ übergießt die feingeriebene Kohle in einem Kolben mit einer Lösung von dichromsaurem Kalium, fügt unter fortwährendem Erwärmen bis nahe zum Kochen so lange Salpetersäure hinzu, bis die Kohle völlig oxydirt ist, filtrirt, fällt mit Chlorbaryum und berechnet den Schwefel aus dem erhaltenen schwefelsauren Baryum.

Stein³⁾ fand bereits, daß hierbei mit dem schwefelsauren Baryum stets Chromoxyd niederfällt. Er kocht daher die Probe mit Salzsäure und chlor-

¹⁾ Dingl. 1843, 87, 302. — ²⁾ Steinkohlen Deutschlands, S. 214. — ³⁾ Steinkohlen Sachsens, S. 9.

saurem Kalium bis zur völligen Drydation, dampft die überschüssige Säure größtentheils ab und fällt mit Chlorbaryum.

Pearson¹⁾ übergießt die auf Schwefel zu prüfende Probe in einer bedeckten Schale mit reiner Salpetersäure und fügt allmählig chlorsaures Kalium bis zur völligen Drydation hinzu. Croßley²⁾ kocht mit Salpetersäure unter Zusatz von etwas salpetersaurem Kalium.

Carius³⁾ schmilzt die auf Schwefel zu untersuchende Probe mit Salpetersäure von 1,5 specif. Gewicht in ein Glasrohr ein, erhitzt und bestimmt die gebildete Schwefelsäure in bekannter Weise. Das Verfahren ist genau, für Brennstoffe aber zu lästig.

Calvert⁴⁾ kocht die gepulverte Kohle 20 Stunden lang mit einer schwachen Sodaauslösung um die Schwefelsäure auszu ziehen, wäscht aus und kocht dann mit Königswasser. Beim Kochen der dadurch erhaltenen Lösung ist darauf zu sehen, daß sich kein basisch schwefel saures Eisenoxyd ausscheidet, andererseits darf aber auch nicht zu viel Salpetersäure zurückbleiben, da sonst ein Theil des schwefel sauren Baryums nicht ausfallen würde. Beim Schmelzen mit Salpeter hat Calvert stets zu wenig Schwefelsäure gefunden. Dagegen zeigt A. Bradbury⁵⁾, daß der im Koks enthaltene Schwefel nur zum Theil in Form von Schwefelsäure und Schwefeleisen in demselben sich findet, zum größeren Theil ist er mit Kohlenstoff verbunden im Koks anzunehmen und in dieser Form ist er weder durch Salzsäure noch durch Salpetersäure demselben zu entziehen und gelingt seine vollständige Bestimmung nicht durch wiederholtes Kochen des aufs Feinste gepulverten Koks mit Königswasser und Kaliumchlorat, da dieser nach der Behandlung mit dem Säuregemisch noch immer etwas Schwefel enthält.

Nach Deudant, Daguin und Rivot⁶⁾ wird die Probe mit reiner Kalilauge erwärmt, mit 2 Volumen Wasser versetzt und dann wird Chlor eingeleitet. Nun wird angesäuert, der Chlorüberschuß durch Erwärmen entfernt und mit Chlorbaryum gefällt. Auch dieses Verfahren eignet sich nicht für Brennstoffe.

Kolbe⁷⁾ erhitzt die auf Schwefel zu prüfende Substanz mit chlorsaurem Kalium und Soda, Debus⁸⁾ mit chromsaurem Kalium und Soda, Kussel⁹⁾ mit Quecksilberoxyd und Soda; die gebildete Schwefelsäure wird mit Chlorbaryum gefällt.

Gschka¹⁰⁾ erhitzt eine Stunde lang 1 g der zu untersuchenden Kohle mit 1 g Magnesiumoxyd und 0,5 g Soda in einem schief liegenden Platintiegel bei Luftzutritt unter öfterem Umrühren, reibt den erkalteten Rückstand mit 1 g salpetersaurem Ammonium zusammen, glüht mit aufgelegtem Deckel 5 bis 10 Minuten, löst in 200 ccm Wasser, verdampft auf 150 ccm, filtrirt, versetzt

1) Zeitschr. anal. Ch. 1870, 271. — 2) Daj. 1863, 95. — 3) Annal. d. Chem. 136, 129. — 4) Dingl. 1871, 202, 103. — 5) Chem. News 38, 147. — 6) Journ. pr. Ch. 61, 135. — 7) Suppl. z. Handwörterb. d. Chem. S. 205. — 8) Annal. d. Chem. 76, 90. — 9) Journ. pr. Chem. 64, 230. — 10) Dingl. 1874, 212, 403.

mit Salzsäure und fällt mit Chlorbaryum. Fresenius¹⁾ löst die Masse, statt sie mit salpetersaurem Ammonium zu glühen, in bromhaltiger Salzsäure.

In gleicher Weise mischt Stock²⁾ die Kohle mit gleichen Gewichtstheilen Kalkhydrat, trocknet und erhitzt unter Umrühren bis zur Rothglut bis alle Kohle verbrannt ist. Nun wird salpetersaures Ammonium und Wasser zugefügt, getrocknet, geglüht, in Salzsäure gelöst und mit Chlorbaryum gefällt.

Dunnington³⁾ mischt die zu untersuchende Kohle mit 15 Thln. eines geschmolzenen Gemisches von 202 Thln. Salpeter und 53 Thln. kohlen-saurem Natrium, dann mit 15 Thln. Magnesiumcarbonat, schmilzt im bedeckten Platintiegel, zieht die Schmelze mit Wasser aus, säuert mit Salzsäure an und fällt mit Chlorbaryum. Nach Kerl⁴⁾ mischt man dagegen 1 g mit 16 g Chlor-natrium, 8 g Salpeter und 4 g kohlen-saures Kalium, löst in Wasser, säuert mit Salzsäure an, verdampft zur Abscheidung der Kieselsäure zur Trockne, löst wieder und fällt mit Chlorbaryum.

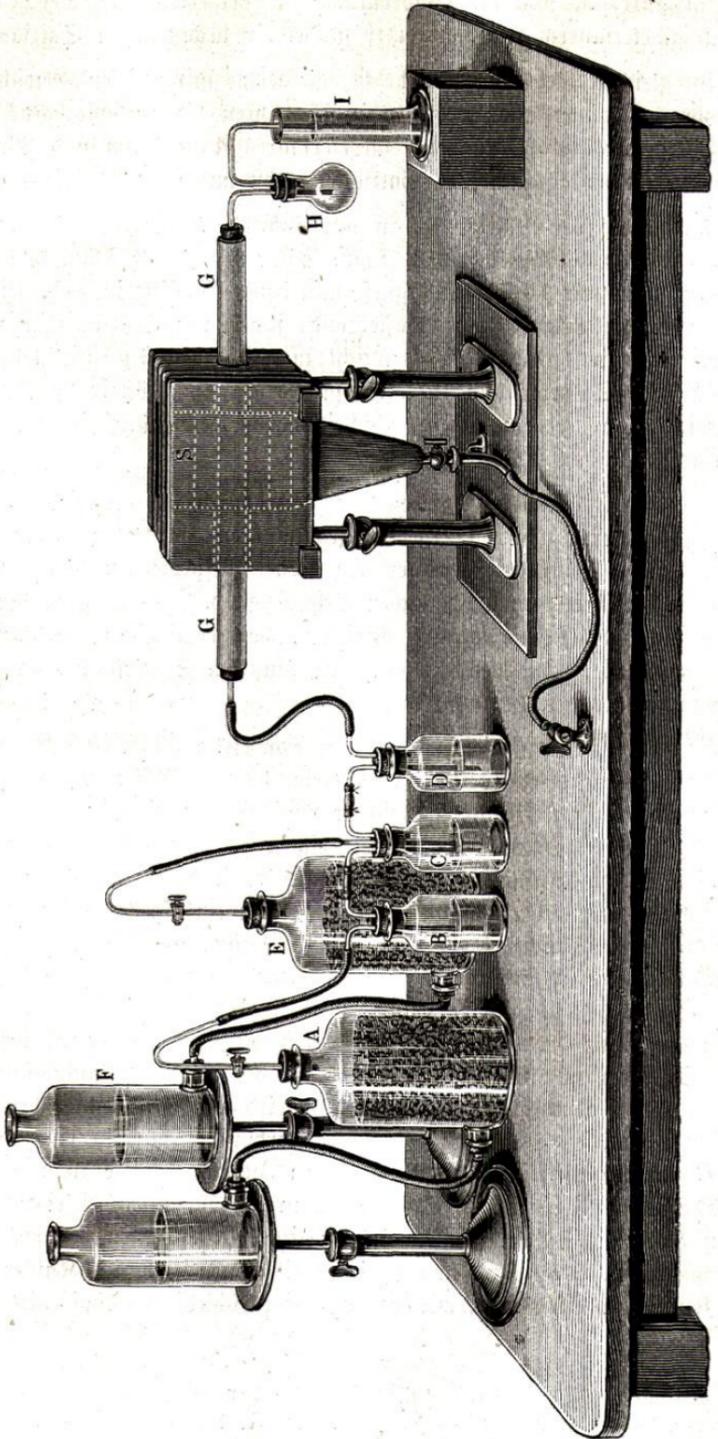
Wenn auch bei diesen letzteren Methoden durch die verschiedenen Zusätze die Heftigkeit der Drydation erheblich gemäßigt ist, so treten doch sehr leicht Verluste ein. Ueberdem gestatten die bisher besprochenen Verfahren keine Trennung des sogenannten schädlichen Schwefels, d. h. desjenigen, der bei der Verbrennung als Schwefligsäure entweicht, von demjenigen, welcher in der Asche zurückbleibt. Um dieses zu erreichen, muß der Schwefel der gasförmigen Verbrennungsproducte bestimmt werden.

Kollet⁵⁾ führt zu diesem Zweck den Schwefel zunächst in Schwefelwasserstoff über. Der in einem Gefäße *A* (Fig. 122, a. f. S.) aus reinem Zink und verdünnter Schwefelsäure entwickelte Wasserstoff streicht durch drei Waschflaschen. Die erste *B* derselben enthält eine Auflösung von essigsaurem Blei, die zweite *C* eine Auflösung von Silbernitrat, jedoch so verdünnt, daß ein Niederschlagen des überschüssigen Silbers als metallisches Silber vermieden wird; die dritte Flasche *D* enthält reines Wasser, um die aus der zweiten Flasche mitgerissenen Substanzen zurückzuhalten. Die zu verwendende Kohlen-säure wird dargestellt aus kohlen-saurem Kalk der Flasche *E* und sehr verdünnter Salzsäure der Flasche *F*, die jedoch möglichst frei von Schwefel sein muß. Sie wird im richtigen Verhältniß in der zweiten Waschflasche *C* mit dem Wasserstoff gemischt. Das Gasgemisch wird nun durch Glasröhren, welche mit nicht vulkanisirten Kautschukschläuchen verbunden sind, in eine Porzellan-röhre *G* von 25 mm lichter Weite, in deren Innern sich die zu untersuchende Substanz befindet, geleitet. Die Porzellanröhre ist mit zwei einfach durch-bohrten Korkpfropfen verschlossen und verkittet. Der Ofen besteht, wie der Querschnitt Fig. 123 zeigt, aus zwei ausgehauenen und mit Kupferblech belegten feuerfesten Steinen *S*, welche von zwei verschiebbaren kupfernen Stativen

1) Zeitschr. anal. Ch. 1878, 497. — 2) Volley, Untersuchungen S. 534. —

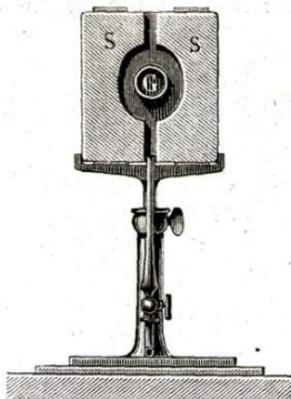
3) Americ. Chem. 1876, 83. — 4) Probirbuch S. 142. — 5) Dingl. 1879, 233, 125.

Fig. 122.



getragen werden, um die Höhe des Ganzen reguliren zu können. Das Erhitzen geschieht durch ein Fächergebläse mit Leuchtgas. Die Verbrennungsgase streichen zuerst durch einen kleinen Ballon *H*, wo sich der größte Theil des Wasserdampfes absetzt, der sich während der Operation gebildet hat und gehen von dort durch eine Lösung von Silbernitrat in den Cylindern *I*, wo sich der in der zu untersuchenden Substanz vorhanden gewesene Schwefel als Schwefelsilber niederschlägt. Die

Fig. 123.



Silberlösung, welche sehr häufig gebraucht werden kann, wird dargestellt durch Auflösung von 16 bis 18 g Silbernitrat in 1 Liter Wasser und nachherige Neutralisation mit Ammoniak; derselben wird dann noch wieder 1 bis 2 Proc. Salpetersäure zugesetzt, um sie schwach sauer zu machen.

Bei der Ausführung der Bestimmung werden etwa 0,5 g der zu untersuchenden Kohlen oder Koks in einem Platinschiffchen in das Porzellanrohr gebracht. Dann leitet man durch entsprechende Hahnstellung ein Gemisch von 3 Thln. Wasserstoff und 1 Thl. Kohlenäure durch das Rohr und erhitzt zum Glühen. Ist nach etwa zwei Stunden die Kohle völlig ver-

brannt, so filtrirt man das gebildete Schwefelsilber ab und berechnet daraus den Schwefelgehalt. Da die bei der Verbrennung sich bildenden theerigen Bestandtheile, welche sich in dem kälteren Theil der Röhre ansetzen, Schwefel zurückhalten, so muß darauf Bedacht genommen werden, den kalten Theil der Röhre so kurz wie möglich zu halten; gleichzeitig wird derselbe mit Porzellanstücken ausgefüllt, um die theerigen Bestandtheile zurückzuhalten. Am Ende der Operation, d. h. wenn kein Kohlenstoff mehr in dem Schiffchen vorhanden ist, erhitzt man die Röhre nach und nach stärker, um die theerigen Bestandtheile zu verbrennen oder zu zersetzen.

Vorzuziehen ist die Verbrennung im Sauerstoff. Warren¹⁾ läßt die hierbei gebildete Schwefligsäure von einer Schicht Bleisuperoxyd absorbiren, Brügelmann²⁾ von einer Schicht Kalk, in welchem dann die Schwefelsäure bestimmt wird. Mixer³⁾ verbrennt in bromhaltigem Sauerstoff; sein Apparat ist aber unbequem. Besser ist der Vorschlag von Sauer⁴⁾. Zur Bestimmung des Schwefels in Koks wird die Probe mit einem Schiffchen *b* (Fig. 124, a. f. S.) in ein Verbrennungsrohr gebracht und dieses erhitzt, während Sauerstoff hindurch geleitet wird. Die Verbrennungsgase streichen durch den Absorptionsapparat *c*, welcher bromhaltige Salzsäure erhält. Die dadurch gebildete Schwefelsäure wird mit Chlorbarium gefällt.

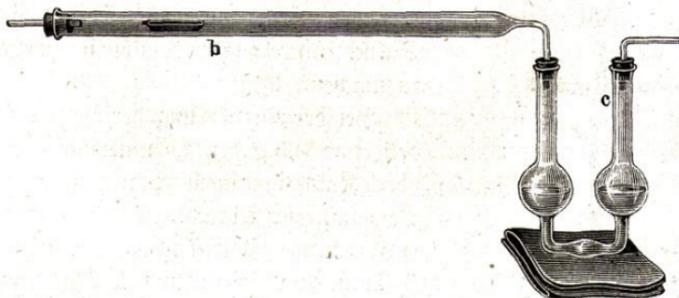
Für flüchtige Brennstoffe soll der in Fig. 125 (a. f. S.) dargestellte Apparat verwendet werden. Zunächst wird die etwas verengte Stelle *b* des

¹⁾ Zeitfchr. anal. Chem. 1866, *169. — ²⁾ Daf. 1876, 1 und *76. — ³⁾ Daf. 1873, *212. — ⁴⁾ Daf. 1873, *32 u. 178.

Verbrennungsröhre zum starken Glühen erhitzt, dann durch das Rohr *x* Sauerstoff zugeführt, die zu untersuchende Probe im Schiffchen *d* erhitzt, so daß die entwickelten Gase bei *b* verbrennen. Die gebildeten Verbrennungsgase streichen durch die bromhaltige Salzsäure des Absorptionsapparates *y*. Schließlich führt man durch das Rohr *z* von *a* aus einen Strom Sauerstoff ein, um die Gase zu verdrängen und den im Schiffchen gebliebenen Rückstand zu verbrennen.

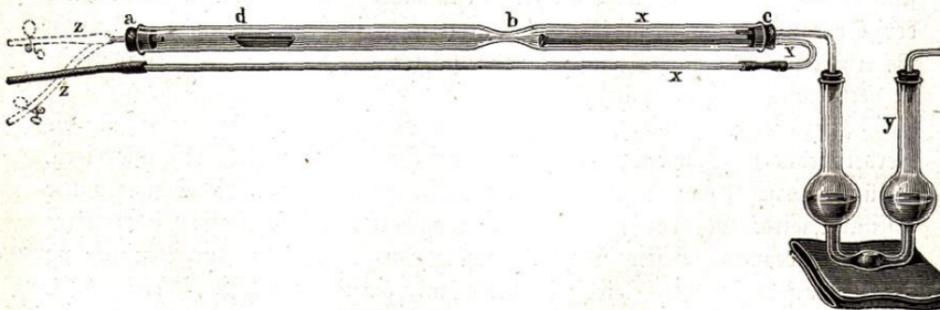
Diese Methode ist gut, doch wende ich ausschließlich den in Fig. 124 abgebildeten Apparat an, bringe jedoch in den vorderen Theil des Rohres vor

Fig. 124.



das Schiffchen *b* eine etwa 8 cm lange Schicht mit etwas Platinschwarz gemischten Asbest, der durch zwei in dünnes Platinblech gehüllte Asbestpfropfen eingeschlossen ist. Etwa nicht völlig verbrannte theerige Producte werden durch Vermittelung dieser Schicht von glühendem Platinasbest leicht vollständig oxydirt, so daß bei einiger Vorsicht Verluste völlig ausgeschlossen sind. Der vordere frei

Fig. 125.



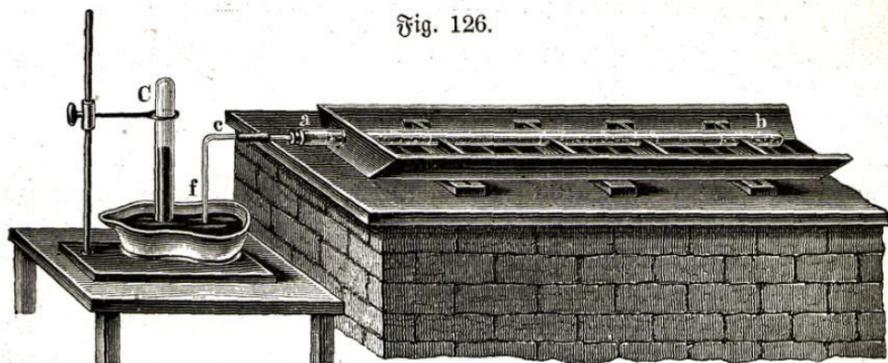
gebliebene Theil der Röhre wird nach jedem Versuch mit wenig Wasser ausgespült, dieses mit der bromhaltigen Salzsäure gemischt und die gebildete Schwefelsäure mit Chlorbaryum gefällt. 233 Thle. schwefelsaures Baryum entsprechen 32 Thle. Schwefel.

Nach Beendigung des Versuches wird der durchbohrte Stopfen am Ende des Rohres gelöst, das Schiffchen herausgenommen und die zurückgebliebene Asche gewogen. Man erhält damit eine Controle der ersten Aschenbestimmung. Ferner bestimmt man den Gehalt dieser Asche an sogenanntem unschädlichen

Schwefel, welcher fast ausschließlich als Schwefelsäure darin enthalten ist. Beide Bestimmungen zusammen geben den Gesamtschwefel.

Bestimmung des Stickstoffes. Nach Dumas bringt man in die 70 bis 80 cm lange Verbrennungsröhre *ab* (Fig. 126) eine 12 bis 15 cm lange Schicht Natriumbicarbonat, dann 4 cm Kupferoxyd, darauf das innige Gemenge von 0,5 bis 1 g des Brennstoffes mit Kupferoxyd, nochmals eine Schicht Kupferoxyd und schließlich eine etwa 15 cm lange Schicht von Kupferdrehspänen. Nun verbindet man die im Verbrennungssofen liegende Röhre mit dem Gasleitungsrohr *cf*, und erhitzt das letzte Ende *b* zum Glühen, so daß die durch Zersetzung des Bicarbonates frei gewordene Kohlenäure die atmosphärische Luft völlig verdrängt. Ist dieses geschehen, werden somit die entweichenden Gasblasen von Kalilauge völlig absorbiert, so unterbricht man die weitere Zersetzung des Bicarbonates, bringt über das Gasentwickelungsrohr den getheilten Glaszylinder *C*, welcher mit Quecksilber und einigen Cubikcentimetern Kalilauge gefüllt ist und erhitzt nun das Verbrennungsrohr von vorn beginnend

Fig. 126.



und langsam nach hinten vorschreitend. Ist die Verbrennung beendet, so glüht man auch den Rest des Bicarbonates, um den sämmtlichen Stickstoff aus der Röhre in den Meßzylinder überzutreiben. Nachdem die Kalilauge alle mit dem Stickstoff vermischte Kohlenäure absorbiert hat, das Volum des in dem Meßzylinder befindlichen Gases nach mehrstündigem Stehen sich nicht mehr verringert, hebt man den unten verschlossenen Zylinder heraus, was passend durch Unterschiebung eines Schälchens geschehen kann, und taucht ihn so tief in einen weiten Zylinder mit Wasser, daß dieses nach dem Herunterfallen des Quecksilbers und der Kalilauge außen und innen gleich hoch steht und liest unter Berücksichtigung der Temperatur die Menge des erhaltenen Stickstoffes ab (s. Gasanalyse).

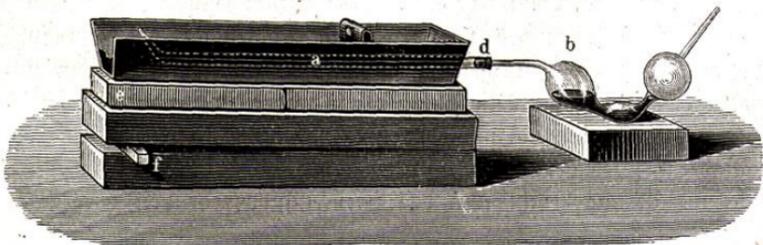
Statt des in Fig. 126 und 127 abgebildeten Liebig'schen Kohlenofen wird man überall, wo Leuchtgas zur Hand ist, einen der in Fig. 129 und 135 angegebenen Verbrennungssofen anwenden.

Dieses Verfahren ist zwar mehrfach abgeändert ¹⁾, es ist aber immer etwas

¹⁾ Fresenius, Quantitative Analyse, 6. Auflage, Bd. 2, S. 57.

weniger bequem, als das folgende von Barrentrapp und Will, welches bei gleicher Genauigkeit daher meist vorgezogen wird. Man bringt in das hinten zur Spitze ausgezogene Verbrennungsrohr *a* (Fig. 127) erst etwas stickstofffreien Natronkalk, dann das Gemisch von Natronkalk mit etwa 1 g des fein gepulverten Brennstoffes, füllt das Rohr bis auf etwa 4 cm mit reinem Natronkalk nach und setzt einen lockeren Asbestpfropf vor, damit kein Kalk durch die entwickelten Gase mitgerissen wird. Nun verbindet man mit dem in einem Verbrennungssofen liegenden Rohr mittels eines gut schließenden Korkes *d* das

Fig. 127.



Salzsäure von 1,07 specif. Gew. enthaltende Absorptionsgefäß *b*, und erhitzt das Rohr von vorn anfangend und langsam nach hinten fortschreitend. Ist die Verbrennung beendigt, hört somit die Gasentwicklung auf, so bricht man die Spitze des Verbrennungsrohres ab und saugt etwas Luft durch den Apparat, um somit auch den letzten Rest des gebildeten Ammoniak in die Säure zu führen. Jetzt entleert man die saure Flüssigkeit in eine gewogene Schale, verdampft vorsichtig zur Trockne und wiegt den erhaltenen Salmiak; 53,5 mg desselben entsprechen 14 mg Stickstoff. Sicherer ist es allerdings, die noch

Fig. 128.



nicht völlig zur Trockne verdampfte Flüssigkeit mit überschüssigem Platinchlorid zu versetzen, völlig zur Trockne zu verdampfen, mit einem Gemisch von 2 Thln. Alkohol und 1 Thl. Aether auszuziehen und aus dem so erhaltenen Platinsalmiak den Stickstoff zu berechnen.

Für alle technischen Zwecke ist es vorzuziehen, das Ammoniak nach Peligot alkalimetrisch zu bestimmen. Zu diesem Zwecke füllt man in den Absorptionsapparat (Fig. 128), der mittels des Glasrohres *ab* mit dem Verbrennungsrohr verbunden ist, 50 cem Zehntelnormalsäure. Ist die Verbrennung beendigt, so titrirt man mittels Zehntelnormalalkali zurück. Jeder Cubicentimeter Alkali, der jetzt weniger gebraucht wird, entspricht 1,4 mg Stickstoff. Da bei diesen Bestimmungen nicht selten stark gefärbte Stoffe mit übergehen, welche die Erkennung der Endreaction sehr erschweren, so empfiehlt es sich, wie schon Stein¹⁾ vorgeschlagen, zwischen Ver-

¹⁾ Steinkohlen Eachsens, S. 8.

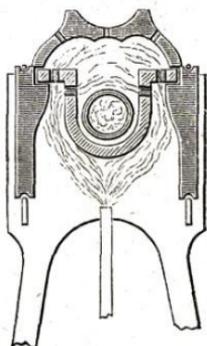
brennungsrohr und Absorptionsapparat ein Kölbchen mit etwas Kalilauge einzuschalten. Nach Beendigung der Verbrennung saugt man langsam Luft durch den Apparat und erhitzt das Kölbchen zum Sieden, so daß nunmehr das reine Ammoniak von der Säure in dem Absorptionsapparate aufgenommen wird.

Hat man chlorfreien Natronkalk angewendet, so kann man durch Ausziehen des Rückstandes mit Wasser, Ansäuern mit Salpetersäure und Fällen mit Silbernitrat auch den Chlorgehalt des Brennstoffes bestimmen.

Bestimmung des Kohlenstoffes und Wasserstoffes. Cairns¹⁾ bestimmt nach dem Verfahren von Elliot²⁾ den Kohlenstoffgehalt der Kohlen durch Drydation mit Chromsäure und Schwefelsäure und Absorption der Kohlenensäure durch Natronkalk. Das Verfahren ist in keiner Beziehung empfehlenswerth. Jedenfalls ist die Verbrennung der Probe im Sauerstoffstrom vorzuziehen.

Glaser³⁾ empfiehlt hierfür den in Fig. 129 (a. f. S.) abgebildeten Apparat. Zwei eiserne Träger, die auf einer eisernen Platte zu Enden einer Anzahl Gasbrenner angeschraubt sind, tragen zwei parallelaufende, unter sich verbundene Eisenschienen, senkrecht über diesen sind zwei Eisendrähte in die

Fig. 130.

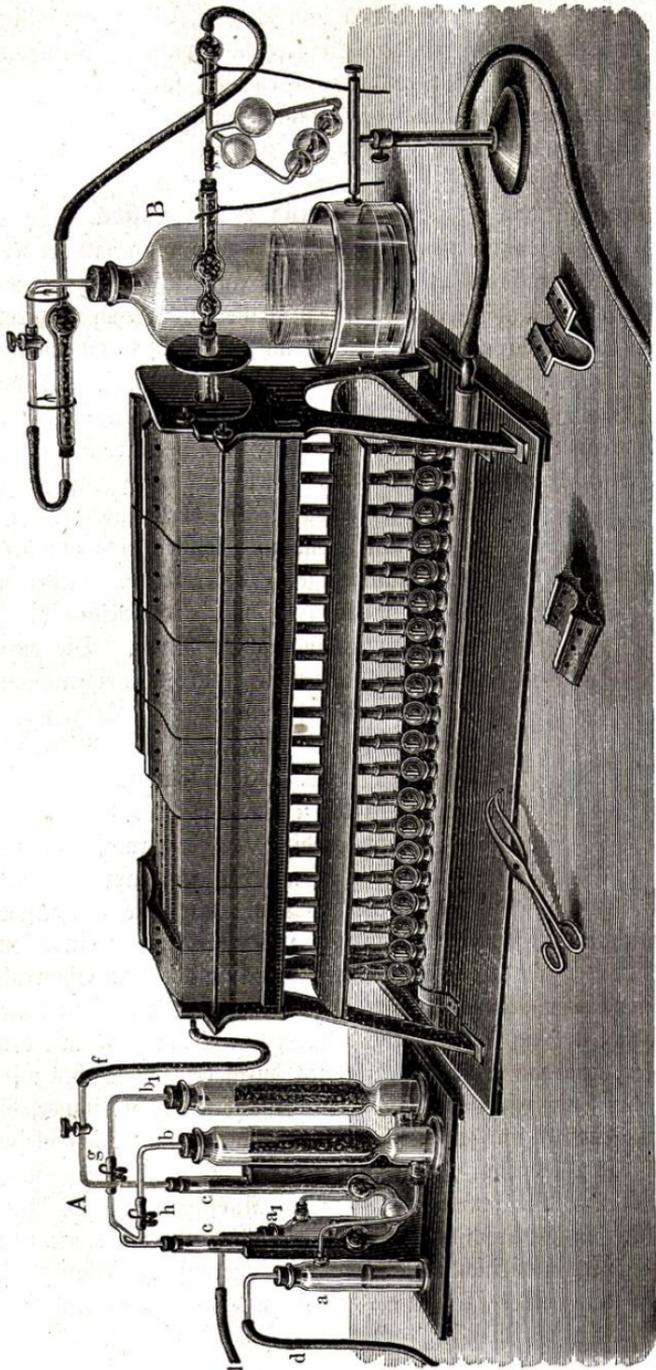


Träger eingezogen. Die oben und unten mit Rinnen versehenen Thonplatten können leicht zwischen Schienen und Draht eingezogen werden, und dienen als Träger für die Eisenstücke, welche die Rinne zur Aufnahme des Verbrennungsrohres bilden. Die durchlöchernten Thondeckel concentriren durch ihre eigenthümliche Form die Hitze auf das einliegende Glasrohr, wie der Durchschnitt (Fig. 130) andeutet. Die Verbrennungsröhre (Fig. 131 a. S. 125) enthält zwischen zwei Kupferdrahtnetzen bei *a* und *b* gekörntes Kupferoxyd, von *b* bis *c* eine oxydirte Kupferspirale, von *a* bis *d* das Platinschiffchen mit der Kohlenprobe, endlich bei *d* eine an einem Draht befestigte metallische Kupfer-

spirale. Nach dem Einlegen der Röhre in den Ofen verbindet man durch Gummistopfen den vorderen Theil des Rohres mit einem Chlorcalciumrohr, den hinteren mit den Reinigungs- und Trockenapparaten. Von diesen enthält das Waschgefäß *a* (Fig. 129), welches durch den Schlauch *d* mit dem Sauerstoffgasometer, und das Gefäß *a*₁, welches durch den Schlauch *l* mit dem mit atmosphärischer Luft gefüllten Gasometer verbunden ist, Kalilauge, die Gefäße *b* und *b*₁ Natronkalk und obenauf Chlorcalcium. Das Chlorcalciumrohr *cc* führt durch das Glasrohr *g* und den Schlauch *f* sowohl Sauerstoff als gereinigte Luft zum Verbrennungsrohr. Vor Ausführung einer Analyse heizt man die Röhre im Verbrennungssofen an und läßt dann im trockenen Luftstrom erkalten. Die zu untersuchende Probe wird hierauf im Platinschiffchen eingeführt, und der vordere Theil der Röhre mit den gewogenen Absorptions-

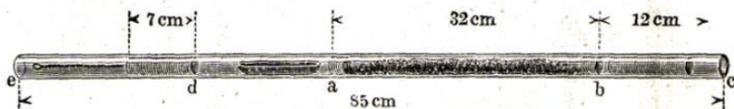
¹⁾ Dingl. 1872, 203, 470. — ²⁾ Daj. 1870, 195, 91. — ³⁾ Zeitschr. anal. Chem. 1870, *393.

Fig. 129.



apparaten verbunden. Das Kalischutzrohr des Liebig'schen Kohlenensäureapparates steht mit dem Aspirator *B* in Verbindung. Nachdem der Glashahn des Trockenapparates geschlossen ist, wird der Hahn des Aspirators geöffnet und der vordere Theil des Verbrennungsrohres sowie die Kupferspirale am hinteren Ende zum schwachen Rothglühen erhitzt; hierauf öffnet man den Hahn des Trockenapparates und läßt einen sehr schwachen Sauerstoffstrom eintreten, der indeß vollkommen von der Kupferspirale in *de* aufgenommen wird und bloß verhindern soll, daß in diesen Theil der Röhre Verbrennungsproducte gelangen.

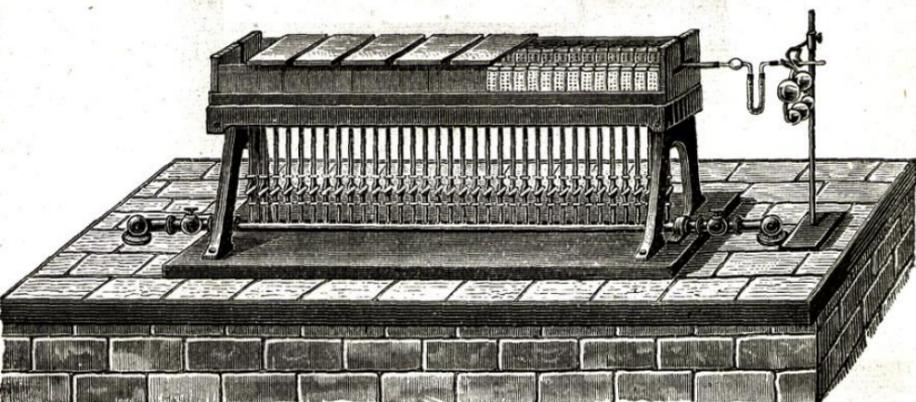
Fig. 131.



Die Erhitzung der Substanz geschieht nun je nach dem Grade der Flüchtigkeit entweder direct oder durch strahlende Wärme, wobei die Temperatur durch Auflegen oder Abnehmen des Deckels leicht geregelt werden kann. Wenn sich schließlich nur noch Kohle im Platinschiffchen befindet, so läßt man die Kupferspirale erkalten und einen stärkeren Sauerstoffstrom eintreten, der die Verbrennung vollendet und das reducirte Kupfer wieder in Oxyd verwandelt. Diese Oxydation wird im Luftströme vollendet, dann werden die Glashähne geschlossen, die Absorptionsapparate abgenommen und gewogen.

Statt dieses Ofens kann man auch den allerdings weniger bequemen Holzkohlenofen, Fig. 127, verwenden, oder aber den in jeder Beziehung vorzüglichen

Fig. 132.



Ofen von A. W. Hofmann¹⁾, welcher mit seinen Thonbrennern in Fig. 132 abgebildet ist. Ebenso nimmt man mit Vortheil statt des wagerechten Chlorcalciumrohres das Uförmige *ab* (Fig. 133, a. f. S.), oder aber die von Volhard empfohlene Form Fig. 134.

Von Kopfer²⁾ wurde vorgeschlagen, die organischen Stoffe in einem kurzen, theilweise mit Platinasbest gefüllten Rohr mittels Sauerstoffgas zu

1) Annal. d. Chem. 117, *39. — 2) Zeitschr. anal. Chem. 1878, *1.

verbrennen. Für die Untersuchung von Brennstoffen ziehe ich dagegen den in den Figuren 135 und 136 in Vorderansicht und Schnitt in $\frac{1}{3}$ natürlicher Größe abgebildeten Apparat vor.

Die beiden Seitenbleche *b* und *p* sind unten mit der Bodenplatte, oben durch zwei starke Drähte *u* mit einander verbunden, gegen welche sich die Thonstücke *s* oben anlegen, welche unten in der auf beiden Seiten angebrachten

Fig. 133.

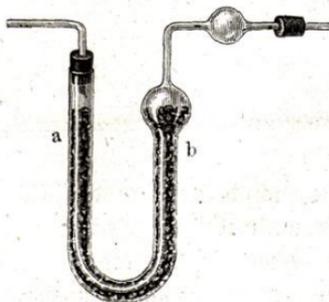
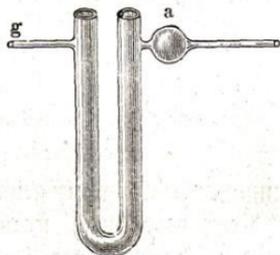
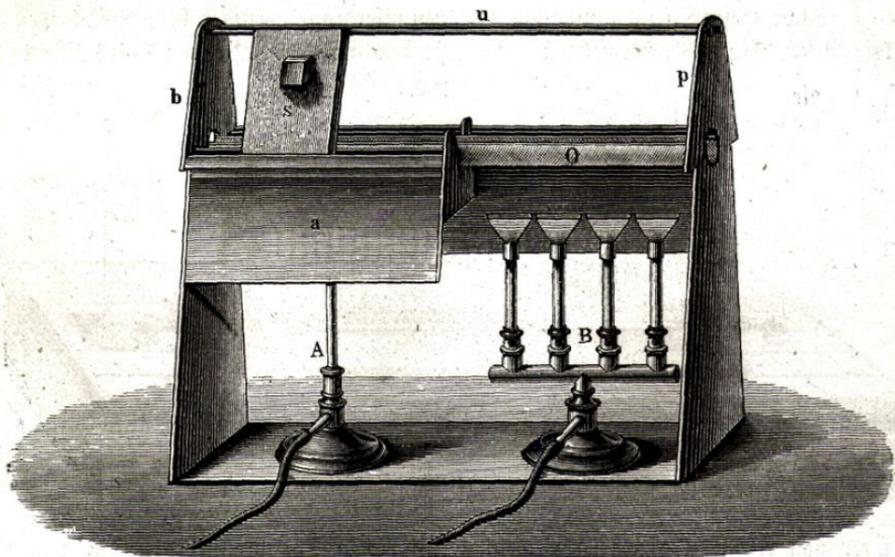


Fig. 134.



Rinne *r* stehen. Dadurch werden in bekannter Weise die Flammen der untergestellten Brenner, welche durch die beiderseits angebrachten Bleche *a* gegen

Fig. 135.

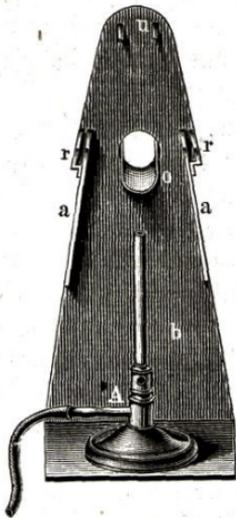


Zugluft geschützt sind, gezwungen, das in der offenen, halbrunden Blechrinne *O* liegende Verbrennungsröhr völlig zu umgeben. In der Mitte ist die Rinne durch eine einfache Unterlage gestützt. Das an beiden Seiten offene Verbrennungsröhr (Fig. 137) enthält zwischen den beiden, in sehr dünnes Platinblech eingehüllten Asbestpfropfen *a* eine Schicht *n* körniges Kupferoxyd. Nach dem Einschieben des Platinschiffchens *m* mit der zu untersuchenden Probe wird

das eine Ende *u* mit dem Sauerstoffgasometer, das andere *w* aber direct mit dem Chlorcalciumrohr verbunden.

Vor Anfang einer Versuchsreihe legt man das Verbrennungsrohr in die Blechrinne *O*, stellt die feuerfesten Steine oben gegen die Stangen *u* (Fig. 135) und erhitzt die Kupferoxydschicht durch die mit drei oder vier Flachbrennern

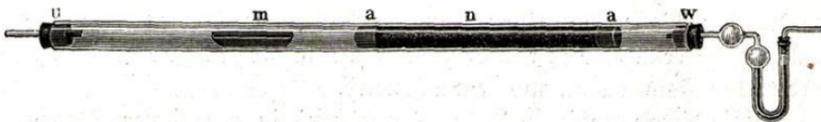
Fig. 136.



versehene Lampe *B* (vor welcher in der Abbildung das Schutzblech *a* der Deutlichkeit wegen fortgelassen ist) zum Glühen, während für die andere Hälfte des Rohres ein einfacher Bunsenbrenner *A* genügt. Man leitet etwa zehn Minuten lang einen Strom atmosphärischer Luft, welcher durch eine Flasche mit Kalilauge und eine solche mit concentrirter Schwefelsäure gegangen ist, durch das Rohr und läßt es dann in diesem Luftstrom erkalten. Nun wird der Stopfen *u* gelöst, und die unter Luftabschluß (S. 108) bei 100° getrocknete Probe (etwa 300 mg) mit dem Platinschiffchen eingeschoben, der Stopfen sofort wieder eingefest und auf der anderen Seite das Chlorcalciumrohr eingeschoben. Mit dem Chlorcalciumrohr verbindet man noch ein kleines U-Rohr, welches Glasperlen und einige Tropfen Schwefelsäure enthält, mit dem Chlorcalciumrohr zusammen gewogen wird und bestimmt ist, die letzten Spuren Wasser zurückzuhalten.

Dann folgt der Viebig'sche Kaliapparat (Fig. 138), welcher, soweit die Schattirung reicht, mit reiner Kalilauge von 1,3 bis 1,35 specif. Gew. gefüllt ist, und an dem Ende *b* ein Schwefelsäureröhrchen trägt, welches wie das oben erwähnte die Feuchtigkeit zurückzuhalten hat; es wird mit dem Kaliapparate zusammen gewogen. Schließlichs folgt ein nicht gewogenes Rohr mit Chlor-

Fig. 137.

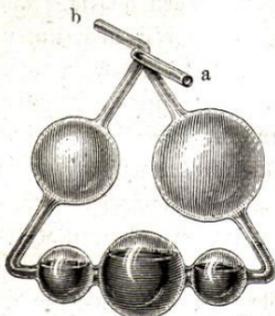


calcium oder etwas Schwefelsäure, um zu verhüten, daß von dem folgenden Luftsauger (als welchen man natürlich jede beliebige mit Heber versehene Flasche verwenden kann) Feuchtigkeit zu den gewogenen Röhren dringen kann.

Man bringt nun die Kupferoxydschicht mittels der Lampe *B* zur Rothglut, läßt dann einen langsamen Strom Sauerstoff in das Verbrennungsrohr eintreten, welcher eine Flasche mit Kalilauge und eine solche mit concentrirter Schwefelsäure durchstrichen hat, und erhitzt das Platinschiffchen mittels der einfachen Bunsenflamme, vom hinteren Ende anfangend und nach vorn allmählig vorschreitend, bis alles Brennbares verschwunden ist. Nun sperrt man den Sauerstoffstrom ab und läßt mit Kali und Schwefelsäure behandelte Luft eintreten, nimmt nach einigen Minuten Chlorcalcium- und Kaliapparat ab und wiegt.

Inzwischen löscht man die Flammen und läßt das Rohr in demselben Luftstrom abkühlen. Nur sehr schwer verbrennliche Kohlen erfordern schließlich statt des einfachen Bunsenbrenners einen gewöhnlichen Dreibrenner zum Erhitzen des Platinschiffchens.

Fig. 138.



Hat man nach Beendigung der Verbrennung die Absorptionsröhren und die im Schiffchen zurückgebliebene Asche gewogen, so ist der Apparat sofort zur zweiten Analyse fertig. Ich glaube daher den Ofen als sehr handlich, billig und sparsam im Gasverbrauch empfehlen zu dürfen.

Es ist noch zu bemerken, daß das Vorlegen eines Silberbleches oder einer Kupferspirale wegen des geringen Chlor- und Stickstoffgehaltes überflüssig ist. Bedenklicher ist der Schwefelgehalt der Steinkohlen, welcher als Schwefligsäure und Schwefelsäure entweichen und das Chlorcalcium und selbst die Kalilauge verunreinigen und beschweren soll. Nach meinen Erfahrungen ist ein solcher Fehler nicht zu befürchten, namentlich wenn man den vorderen Theil der Kupferoxydschicht nur zur schwachen Rothglut erhitzt. Bei der Verbrennung von 300 mg einer Kohle mit 2,6 Proc. schädlichem Schwefel waren z. B. die aus dem Brennrohr, welches bereits zu wenigstens 20 Kohlenanalysen gedient hatte, entweichenden Gase völlig frei von derartigen Schwefelverbindungen, diese somit vom Kupferoxyd zurückgehalten. Es genügt daher, nach 20 oder 30 Verbrennungen neues Kupferoxyd zu nehmen, oder doch das alte durch heftiges Glühen im hessischen Tiegel, etwa unter Mitwirkung von kohlen-saurem Ammoniak, wieder brauchbar zu machen. Nur bei stark schwefelhaltigen Kohlen, z. B. Anthracit, dürfte es sich empfehlen, eine Schicht chromsaures Blei oder geschmolzenes dichromsaures Kalium vorzulegen, diese aber bei der Verbrennung nur schwach zu erwärmen. Schwieriger ist der Fehler zu vermeiden, welcher durch Zersetzung etwaiger Carbonate entsteht. Können diese zugegen sein, so wird eine Probe der Kohle in einem Kochfläschchen mit Wasser übergossen, dann werden einige Tropfen Salzsäure zugelegt und die beim Kochen entweichenden Gase auf Kohlen-säure geprüft, welche erforderlichen Falls quantitativ bestimmt wird.

Da die directe Bestimmung des Sauerstoffes in organischen Stoffen bis jetzt noch etwas bedenklich ist, so begnügt man sich damit, den Sauerstoffgehalt aus der Differenz als Rest zu bestimmen.

Folgendes Beispiel möge die Art der Berechnung erläutern:

	Procentgehalt d. Kohle
2,010 g Kohle geben 48 mg Wasser	2,39
2,401 g " " 118 " Asche	4,91
1,199 g " " 233 " BaSO ₄ oder Schwefel	2,67
1,002 g " " 19 " NH ₃ oder Stickstoff	1,56
0,299 g geben bei der Verbrennung 829 mg CO ₂ oder Kohlenstoff . . .	75,61
0,299 g " " " 107 " H ₂ O " Wasserstoff . . .	3,96
Sauerstoff als Rest	8,90
	100,00

Das Verhalten der fossilen Brennstoffe gegen Kali, unterchlorigsaure Alkalien und Salpetersäure ist von Fremy¹⁾, Marfilly²⁾ und Berthelot³⁾ untersucht, ohne daß aber bis jetzt bemerkenswerthe Resultate erzielt wären.

Percy⁴⁾ fand das Verhalten fossiler Brennstoffe, wenn sie bei gewöhnlicher Temperatur mit concentrirten Reagentien während mehrerer Jahre behandelt wurden, wie folgt:

Brennstoffe	Salpetersäure	Schwefelsäure	Ueberschlorigsaures Natron	Kali
Braunkohlen	Völlig zersetzt, Lösung hellgelb; Rückstand weiß.	Völlig zersetzt, Lösung blaßorange, Rückstand weiß.	Stark angegriffen; Lösung tiefroth und dick; Rückstand stark gefärbt.	Stark angegriffen; Lösung sehr tiefroth und dick; Rückstand stark gefärbt.
Steinkohlen	Stark angegriffen; Lösung gelblichgrün; Rückstand braun, dunkel.	Stark angegriffen; Lösung wie heller Portwein gefärbt; Rückstand stark gefärbt.	Wenig angegriffen, Lösung gelblich braun; Rückstand nahe schwarz.	Noch weniger angegriffen; Lösung hell gelblichgrün; Rückstand fast schwarz.
Anthracit	Scheinbar unangegriffen; ungefärbte Flüssigkeit; schwarzer Rückstand.	Wenig angegriffen; Lösung hellroth; Rückstand stark gefärbt.	Wenig angegriffen; Lösung hellgelb; Rückstand fast schwarz.	Sehr wenig angegriffen; Lösung gelblich gefärbt; Rückstand fast schwarz.

Gignet⁵⁾ hat durch Behandeln der Steinkohle mit Phenol etwa 2 Proc. einer braunen Masse ausgezogen. Fein gepulverte Kohle mit Salpetersäure behandelt giebt Oxalsäure und Trinitroresorcin, Alkalien ziehen Huminsubstanzen aus. — Praktischen Werth haben diese Versuche noch nicht.

Bestimmung des Brennwerthes. Die Berechnung des Brennwerthes aus der Elementarzusammensetzung der Brennstoffe wird erst später bei der Theorie der Verbrennung besprochen werden können.

Berthier⁶⁾ geht von der Hypothese aus, daß die aus verschiedenen Brennstoffen entwickelten Wärmemengen unter sich genau in demselben Verhältnisse wie die Sauerstoffmengen stehen, welche die Stoffe beim Verbrennen aufnehmen. Er beschränkt sich darauf, diesen Sauerstoff durch die Bleimengen zu bestimmen, welche die verschiedenen Brennstoffe beim Glühen mit Bleioxyd liefern. Zu diesem Zweck wird 1 g des trockenen, möglichst zerkleinerten Brennstoffes mit 20 bis 40 g fein gestiebter Bleiglätte gut gemischt, in einem Tiegel

¹⁾ Dingl. 1861, 162, 190. — ²⁾ Dingl. 1863, 167, 23. — ³⁾ Zeitschr. anal. Ch. 1869, 481. — ⁴⁾ Eng. Mining. J. 23, Nr. 11. — ⁵⁾ Compt. rend. 88, 590. — ⁶⁾ Dingl. 1835, 58, 391.

noch mit etwa 20 g Glätte bedeckt und dann allmählich zur Rothglut erhitzt. Nach etwa einer Stunde wird das gewonnene Bleikorn gewogen. 1 Thl. Kohlenstoff entspricht 34 Thln. Blei und 1 g Blei angeblich 235 W.-E. Schrötter¹⁾ verwendet in gleicher Weise Bleioxydchlorid.

Thompson²⁾ glüht die fein gepulverte Kohle mit Kaliumdichromat und bestimmt den Gewichtsverlust, dessen Höhe den Werth der Kohle angeben soll.

Derartige Brennwerthbestimmungen sind werthlos. Besser sind schon die Bestimmungen durch Verdampfungsversuche mit Dampfkesseln.

Smeaton scheint zuerst die Verdampfungskraft der Steinkohlen im Großen bestimmt zu haben; er fand i. J. 1772, daß 1 kg Kohle 7,88 kg Wasser von 100° verdampfte. Die folgenden Versuche von Dr. Messon, Garnier u. A. ergaben nur durchaus unbrauchbare Resultate, während die Heizversuche von Johnson³⁾, sowie die von de la Beche und Playfair⁴⁾ bereits mit großer Sorgfalt ausgeführt sind, wegen Nichtbeachtung der Verluste durch die Rauchgase aber doch nur einen beschränkten Werth haben. Dasselbe gilt von den mit so großem Aufwande an Geld und Arbeit ausgeführten Versuchen von Briz⁵⁾, welcher zwar genau Barometerstand, Windrichtung, Beschaffenheit des Wetters und dergleichen angiebt, dagegen die Rauchgase nicht untersucht hat, weil der dafür angeschaffte Apparat (a. a. D. * S. 11 und 29) in der That völlig unbrauchbar war. Bedenklich ist auch die geringe Menge der zu einem Versuche angewendeten Brennstoffe, die nur 150 bis 400 kg (bei Holz und Torf bis 600 kg) betrug, während man zum Anheizen des Kessels bis 145 kg Holz benutzte. So wurden z. B. 45 kg Holz zum Anheizen und nur 150 kg des zu untersuchenden Brennstoffes verwendet (a. a. D. S. 137 und 143).

Marozeau⁶⁾ fand:

Art des Brennmaterials	Aschengehalt	Dampfmenge für 1 kg	Rauchtemperatur
Konchamp	14,0	7,98	183°
"	14,2	8,44	90
Gemisch von $\frac{2}{3}$ Kreuzot und $\frac{1}{3}$ Konchamp	10,6	8,97	86

Nimmt man nun mit Pelet an, daß

1. das Volum des Rauches gleich dem der eingeführten auf gleiche Spannung und Temperatur bezogenen Luft sei,
2. die Wärmecapazität des Rauches 0,25 betrage,
3. das Gewicht P eines Luftvolums V von der Spannung 760 mm durch die Formel $P = 1,3 V$ erhalten werde, so ist die Wärme, welche durch den Rauch verloren geht: $0,25 \times 1,3 V (T - t)$, $0,325 V (T - t)$.

¹⁾ Dingl. 1850, 116, 115. — ²⁾ Eng. Mining. J. 1876, Nr. 16. — ³⁾ Dingl. 1845, 98, 133. — ⁴⁾ Daj. 1848, 110, 212; 1849, 114, 345. — ⁵⁾ Untersuchungen über die Heizkraft der Brennstoffe Preußens (Berlin 1853). — ⁶⁾ Bull. Muhlh. 33, 439; Dingl. 1850, 117, 244.

Das Volumen V wird mit Hilfe folgender Ueberlegung gewonnen. Die von dem Vorwärmer absorbirte Wärme ist gleich der durch den Rauch verlorenen Wärme, somit: $p O = 0,325 V (T - t)$ oder

$$V = \frac{p O}{0,325 (T - t)}$$

wo p die durch den Vorwärmer für 1 kg gehende Wassermenge und O die Temperaturerhöhung in diesem Wasser bedeutet.

Da sich nach Angabe von Marozeau das Luftvolumen bei allen Versuchen nicht wesentlich änderte und zwar gegen 15 cbm betrug, so erhält man, wenn die Heizkraft von Nonchamp-Kohle wie oben zu 7872 Wärmeeinheiten, die des Gemisches von Kreuzot und Nonchamp nach Scheurer-Kestner um $\frac{21}{1000}$ mal größer als von Nonchamp-Kohle allein, somit 8037 Wärmeeinheiten angenommen wird:

Lauf. Nr. des Versuchs	Von Dampf absorbirte Wärmemenge		In den Verbrennungsgasen abgehende Wärme		Durch Leitung und Strahlung verlorene Wärmemenge	
	absolut	in Procenten	absolut	in Procenten	absolut	in Procenten
1	5187	65,9	892	11,3	1793	22,8
2	5486	69,7	439	5,6	1947	24,7
3	5831	72,5	419	5,2	1787	22,3

Viel mehr Vertrauen verdienen die an einem Betriebskessel ausgeführten Versuche von Hartig¹⁾, für die je 1500 kg Kohlen verwendet wurden. Leider sind aber die Temperaturen der abziehenden Gase zu selten bestimmt (innerhalb 24 Stunden meist nur 2 bis 3 Mal), die Zusammensetzung derselben ist aber gar nicht berücksichtigt. Jedenfalls sind die Ergebnisse dieser Arbeit insofern werthvoll, als sie zeigen, daß beim praktischen Dampfkesselbetrieb 42 bis 71 Procent der aus der Elementaranalyse der Kohlen berechneten theoretischen Heizkraft für die Dampfbildung nutzbar gemacht werden (a. a. O. S. 465). Brix hatte mit seinem Versuchskessel für Steinkohlen 52 bis 75 Proc. gefunden; ähnlich Johnson, Playfair und E. v. Hauer²⁾, so daß danach Stein³⁾ annimmt, der praktische Nutzwert der Kohlen betrage $\frac{2}{3}$ des aus ihrer Zusammensetzung berechneten Brennwerthes.

Scheurer-Kestner⁴⁾ hat das Verdienst, zuerst gezeigt zu haben, wie die einzelnen Wärmeverluste bei Dampfkesselfeuerungen bestimmt werden können. Nennt man nach ihm v das Volumen der Kohlen säure, v' das von Kohlenoxyd, v'' das Volumen des Kohlenstoffes in Gasform, v''' das Volumen des überflüssigen Sauerstoffes, c das Gewicht des in der Kohlen säure, dem Kohlenoxyd sowie Kohlenwasserstoff enthaltenen Kohlenstoffes, C das Gewicht des in einem Kilogramm der Kohle enthaltenen Kohlenstoffes, x und X die Volumina Sauer-

1) E. Hartig: Untersuchungen über die Heizkraft der Steinkohlen Sachsens (Leipzig 1860). — 2) E. v. Hauer: Die fossilen Kohlen Oesterreichs, 1862. — 3) Stein: Untersuchung der Steinkohlen Sachsens, 1857, S. 26. — 4) Bull. Muhl. 1868, 744; 1869, 241; 1871, 191; Dingl. 1870, 196, *22; 1871, 200, 459; 202, 312; Bayer. Ind. Gew. 1878, 223.

stoff und Luft, welche von 1 kg Kohle verbraucht werden; und endlich y das Gesamtvolumen des anfänglich vorhandenen Sauerstoffes. Es ist dann

$$y = v + \frac{v'}{2} + v''', c = \frac{v \times 1,966 \times 6}{22} + \frac{v' \times 1,251 \times 6}{14} + v'' \times 1,072$$

wobei 1,966 g das Gewicht von 1 Liter Kohlen Säure,
 1,251 „ „ „ „ „ Kohlenoxyd,
 1,071 „ „ „ „ „ Kohlenstoff in Gasform

und 6, 22, 14 die Aequivalentzahlen von Kohlenstoff, Kohlen Säure und Kohlenoxydgas bedeuten.

Sieht man vorerst von der Verbrennung des in der Kohle enthaltenen Wasserstoffes ab, und bestimmt man durch eine Gasanalyse procentisch den Gehalt der Rauchgase an Kohlenstoff und Sauerstoff, so ist der Quotient dieser beiden Größen gleich dem Verhältniß des in 1 kg Brennmaterial enthaltenen Kohlenstoffes zu dem für 1 kg bei der Verbrennung aufgenommenen Sauerstoffes, und es besteht das Verhältniß:

$$\frac{c}{y} = \frac{C}{x} \text{ oder } x = \frac{C}{c} y = \frac{C}{c} \left(v + \frac{v'}{2} + v''' \right).$$

Diesem Sauerstoff ist noch die durch Verbrennung des Wasserstoffes in der Kohle verschwundenen Sauerstoffes (a) zuzuzählen, so daß das totale für jedes Kilogramm Brennmaterial in den Herd tretende Volum Sauerstoff durch die Formel $x' = \frac{C}{c} \left(v + \frac{v'}{2} + v''' \right) + a$ gegeben ist. Da endlich die Luft ein

$\frac{100}{20,97} = 4,761$ mal größeres Volumen besitzt als der in ihr enthaltene Sauerstoff, so erhält man die gesammte für jedes Kilogramm Brennmaterial unter den Hof tretende Luftmenge gleich $X = \frac{C}{c} \left(v + \frac{v'}{2} + v''' + a \right) 4,761$.

Indem Scheurer-Kestner einen Theil der Rauchgase abging, und denselben analysirte, hat er mit Hilfe der eben abgeleiteten Formel die zur Verbrennung dienende Luft berechnet. Die eben besprochenen Beobachtungen machten es möglich, alle einzelnen Wärmeverluste zu berechnen, so daß Scheurer-Kestner für eine Reihe von Brennmaterialien folgende Tabelle zusammenstellen konnte:

Art der Brennstoffe	Wärmemenge mit dem Calorimeter (S. 152) gefunden	Wärmemenge in dem gebildeten Dampf	Wärmeverlust durch die in den Kamin tretende Luft	Wärmeverlust durch die gebildeten Verbrennungsgase	Wärmeverlust durch den Ruß	Wärmeverlust durch den Wasserdampf im Rauch	Wärmeverlust durch Strahlung und Leitung
Ronchamp a	9081	5681	403	790	70	274	1863
„ b	9117	5976	429	580	35	265	1832
Friedrichsthal	8457	5041	320	749	63	282	2002
Dudweiler	8724	5379	425	499	33	288	2100
Louijenthal	8215	4752	315	802	61	295	1990
Altenwald	8633	5393	407	498	34	303	1998
Heinig	8487	5111	369	604	49	268	2086
Sulzbach	8451	5059	450	477	33	303	2126
v. d. Heydt	8462	5037	421	624	49	321	2010
Blanzv a	8325	4831	414	816	62	335	1867
„ b	9100	5666	615	447	35	288	2049
Creuzot	9412	5966	817	232	35	224	2138
Gemisch von $\frac{2}{3}$ a	9310	6411	562	224	35	233	1848
Creuzot und $\frac{1}{3}$ Ronch. b	9310	6313	619	228	36	246	1868
Holzfohle	8080	4970	687	210	—	—	2213

Danach finden sich im Mittel von der Gesamtwärmemenge:

in dem Dampf	60,5
in der Asche	1,5
in den durch den Kamin entweichenden Produkten, nämlich:	
in der Luft	5,5
in den Verbrennungsgasen	5,9
in dem Ruß	0,5
im Wasserdampf des Rauches	2,5
in dem Verlust durch das Mauerwerk	24,5

100,00

Leider war die Untersuchung der Rauchgase noch mangelhaft ¹⁾, so daß die gefundenen Werthe nicht ganz zuverlässig sind. Dasselbe gilt von den Versuchen Weinhold's ²⁾; derselbe bezeichnet mit *c* den Kohlenstoff, dessen Theile *c*₁ zu Kohlen-

¹⁾ Dingl. 1878, 227, 175. — ²⁾ Daf. 1876, 219, 25.

säure, c_2 zu Kohlenoxyd verbrennt, mit h den Wasserstoff, o den Sauerstoff, w das Wasser, a die Asche, mit W die Verbrennungswärme und mit T die Verbrennungstemperatur. Nun entsteht bei der Verbrennung aus h die Wassermenge $9h$, aus c_1 die Kohlenensäuremenge $\frac{11c_1}{3}$ und aus c_2 die Kohlenoxydmenge $\frac{7c_2}{3}$ mit einem Sauerstoffgehalte $= 8h + \frac{8c_1}{3} + \frac{4c_2}{3}$. Von diesem stammen aus der Luft $8h + \frac{8c_1}{3} + \frac{4c_2}{3} - 0$, somit enthalten die Rauchgase außer den Verbrennungsprodukten noch $(n - 1) \left(8h + \frac{8c_1}{3} + \frac{4c_2}{3} - 0 \right)$ Sauerstoff, $\frac{77n}{23} \left(8h + \frac{8c_1}{3} + \frac{4c_2}{3} - 0 \right)$ Stickstoff und die aus dem Wassergehalte des Brennstoffes herrührende Menge Wasserdampf w . Dann ergibt sich die Gleichung (s. f. S.):

Wird die Luft der Feuerung mit der Temperatur t zugeführt, so verkleinert sich V um den Werth $tn (8,28h + 2,76c_1 + 1,38c_2 - 1,03o)$, während sich Ω um ebensoviel vergrößert. Die Bezeichnung nutzbarer Wärmemenge für Ω ist übrigens insofern keine ganz correcte, als diese Wärmemenge nicht ausschließlich zur Erwärmung des eigentlichen Heizobjectes — also beispielsweise des Kessels —, sondern auch zur Erwärmung des umgebenden Mauerwerkes und dergleichen dient.

Diese Art der Berechnung ist etwas schwerfällig und nicht ganz genau.

Leider sind auch bei den von R. Weinlig ¹⁾ mit so großer Sorgfalt ausgeführten Verdampfungsversuchen die Rauchgase von Alberti und W. Hempel ²⁾ nach einer geradezu unglücklichen Methode untersucht (daß die Rauchgasanalysen durchaus falsch sind, ergibt sich auf den ersten Blick aus den mitgetheilten Zahlen, namentlich der Versuchsreihe L), so daß die erhaltenen Resultate zwar von praktischem Werthe sind, nicht aber eine Trennung und Bestimmung der einzelnen Verlustquellen zulassen. Wie sehr verschieden aber die Resultate sein können, wenn diese Verluste, namentlich die durch die abziehenden Rauchgase herbeigeführten, nicht genau berücksichtigt werden, zeigen die von der Industriegesellschaft in Mülhausen seit dem Jahre 1860 ausgeführten Preisheizversuche ³⁾. Die betreffenden Heizer sind vorher nach einem gleichen System unterrichtet und haben dann an dem gleichen Kessel längere Zeit den Herd zu bedienen. Es wird die Menge der verbrauchten Brennstoffe, deren Rückstände und die erhaltene Dampfmenge bestimmt. Nachfolgende Tabelle zeigt die Mittelwerthe der so erhaltenen Resultate:

¹⁾ Technische Mittheilungen des Magdeburger Vereins für Dampfkessel 1877, Heft 6. — ²⁾ Vergl. 1878, 228, 439. — ³⁾ Bull. Muhlh. 1860, 335 bis 1877, 513.

$$W + tn \left[0,218 \left(8h + \frac{4}{3} c_1 + \frac{4}{3} c_2 - o \right) + 0,244 \frac{77}{23} \left(8h + \frac{8}{3} c_1 + \frac{4}{3} c_2 - o \right) \right]$$

$$= T \left[0,25a + 0,202 \frac{11}{3} c_1 + 0,245 \frac{7}{3} c_2 + 0,218(n-1) \left(8h + \frac{8}{3} c_1 + \frac{4}{3} c_2 - o \right) + 0,244 \frac{77}{23} n \left(8h + \frac{8}{3} c_1 + \frac{4}{3} c_2 - o \right) \right]$$

und daraus:

$$T = \frac{W + tn(8,279h + 2,760c_1 + 1,380c_2 - 1,035o) - 5297h - 588,5w}{0,25a + 0,475w + 0,1593c_1 + 0,2810c_2 + 2,531h + 0,218o + n(8,279h + 2,760c_1 + 1,380c_2 - 1,035o)}$$

oder etwas mehr abgerundet

$$T = \frac{W + tn(8,28h + 2,76c_1 + 1,38c_2 - 1,03o) - 5300h - 589w}{0,25a + 0,48w + 0,16c_1 + 0,28c_2 + 2,53h + 0,22o + n(8,28h + 2,76c_1 + 1,38c_2 - 1,30o)}$$

oder nach dem Einsetzen der richtigeren Zahlen¹⁾ für die specifische Wärme der Gase

$$T = \frac{W + tn(8,28h + 2,76c_1 + 1,38c_2 - 1,03o) - 5300h - 588w}{0,25a + 0,48w + 0,22c_1 + 0,28c_2 + 2,59h + 0,22o + n(8,28h + 2,76c_1 + 1,38c_2 - 1,03o)}$$

und für gewöhnliche Feuerungen $t = 0$ gesetzt:

$$T = \frac{W - 5300h - 588w}{0,25a + 0,48w + 0,22c_1 + 0,28c_2 + 2,59h + 0,22o + n(8,28h + 2,76c_1 + 1,38c_2 - 1,03o)}$$

Entweichen die Verbrennungsgase mit der Temperatur t , so ist die nutzbare Wärmemenge

$$Q = (T - t) [0,48w + 0,22c_1 + 0,28c_2 + 2,59h + 0,22o + n(8,28h + 2,76c_1 + 1,38c_2 - 1,03o)]$$

und der Wärmeverlust

$$V = W - W + 0,25aT + t[0,48w + 0,22c_1 + 0,28c_2 + 2,59h + 0,22o + n(8,28h + 2,76c_1 + 1,38c_2 - 1,03o)] + 588(9h + w),$$

wenn mit W die Gesamtverbrennungswärme bezeichnet wird.

¹⁾ Dingl. 1879, 234, 343.

Jahrgang	Aschengehalt der Kohle	Von 1 kg verdampfte Wassermenge		Procentischer Unterschied in der Leistung der Heizer
		bei 10 Proc. Aschengehalt	für brennbare Substanz	
1861	9,6	6,93	7,68	15,3
1862	10,8	7,59	8,35	4,2
1863	12,4	7,43	8,25	18,7
1864	13,3	7,55	8,39	10,4
1865	21,6	7,67	8,51	9,6
1866	20,9	6,47	7,18	28,2
1867	17,7	7,64	8,48	16,6
1868	11,0	7,41	8,22	7,5
1869	16,1	7,24	8,02	8,0
1873	23,4	8,40	9,33	—
1874	17,1	8,31	9,22	7,1
1875	18,4	9,03	10,02	10,0
1877	7,6	8,74	9,69	8,5

Der Unterschied in den Leistungen der einzelnen Heizer beträgt also bis 28 Proc. Ja als im Jahre 1863 drei der Heizer sich einer engeren Concurrenz unterwarfen, verdampften sie mit 1 kg aschenfreier Kohle 8,45, 8,24 und 8,17 kg Wasser, unmittelbar vorher, also unter genau denselben Verhältnissen, aber nur 7,37, 7,37 und 7,30 kg. Wenn solche Unterschiede durch gleichmäßig gut geschulte Heizer, an derselben Kesselanlage und mit denselben Brennstoffen vorkommen, welche wohl nur auf die Beschaffenheit der abziehenden Rauchgase zurückzuführen sind, so wird man zugeben, daß der Werth der Versuche, bei denen nur die Temperatur der Rauchgase bestimmt ist und mehr noch derjenigen ¹⁾, bei denen selbst die Temperatur gar nicht oder doch sehr mangelhaft berücksichtigt ist, in keinem Verhältniß zu dem Aufwande an Arbeit und Geld stehen, welchen sie erfordert haben. Nur wenn die Ursachen der einzelnen Verluste genau und unter den verschiedensten Verhältnissen festgestellt werden, können solche Heizversuche ihren Zweck erfüllen.

Bei der Ausführung von Heizversuchen mit Dampfkesseln, um den Heizwerth eines Brennstoffes festzustellen, ist nun zu bestimmen, wie viel Wasser mit 1 kg des Brennstoffes verdampft wird.

Die Menge des dem Dampfkessel während des Versuches zugeführten Wassers ist leicht durch Wiegen oder Messen festzustellen ²⁾. Schwieriger ist es zu er-

¹⁾ Zusammenge stellt, Dingl. 1879, 232, *238. — ²⁾ Dingl. 1876, 219, *19.

reichen, daß nach Beendigung des Verdampfungsversuches im Kessel genau dieselbe Wassermenge vorhanden ist als bei Anfang desselben. Selbst bei Berücksichtigung der Ausdehnung des Kessels ¹⁾ und des Wassers werden hier leicht Fehler gemacht, welche nur durch längere Dauer der Versuche, wie sie z. B. Hartig und Weinlig ausführten, unmerklich werden.

Die Menge des zugeführten Speisewassers darf aber noch nicht als wirklich verdampft angesehen werden, da der Dampf aus verschiedenen Dampfkesseln oft erhebliche Wassermengen (bis 20 Proc.) mit sich fortreißt, falls keine Dampftrockner ²⁾ angewendet werden.

Den Wassergehalt des Dampfes bestimmt Hallauer ³⁾ aus der durch die Condensation einer bestimmten Dampfmenge frei werdenden Wärme; ebenso Hugentobler ⁴⁾. Diese von Hirn angegebene Methode leidet nach E. Linde ⁵⁾ an dem Fehler, daß sehr feine Wägungen eines schweren Calorimeters nöthig sind, so daß der Versuch nur dann richtige Resultate geben kann, wenn genaue physikalische Instrumente zur Verfügung stehen. Derselbe hat daher statt eines Einspritzcondensators einen Oberflächencondensator angewendet. Linde hat aber bis jetzt mit dem Apparate sehr eigenthümliche Resultate gefunden, aus denen er schließt, daß die Angaben der elsässischen Ingenieure nicht richtig sein können. Er fand nämlich bei einer Reihe von Versuchen genau trockenen, gesättigten Dampf, aus dem Condensationsproceß der Dampfmaschine aber einen Wassergehalt des Dampfes von 7 bis 12 Proc. Er erklärt dies daraus, daß der Dampf in der Richtung des Hauptrohres an der Mündung des rechtwinklig angelegten Dampfrohrchens vorbeiströmt und somit rechtwinklig abgelenkt werden muß. Das mitgerissene Wasser geht nun vermöge seines specifischen Gewichtes einfach an der Oeffnung vorbei und es geht nur der rein gesättigte Dampf hinein. Es bleibt also nichts übrig, als das Rohr in die Richtung des Hauptrohres umzubiegen. Aber auch da wird der Versuch nur dann richtig sein, wenn das Verhältniß der beiden Rohrquerschnitte dasselbe ist, wie das Verhältniß der Dampfmengen in beiden Röhren; denn wenn das Dampfrohrchen einen verhältnißmäßig größeren Querschnitt hat, so wird sämmtliches Wasser, welches in dasselbe eintritt, mitgehen, während der Dampf sich natürlich nach der Menge, welche der Hahn durchläßt, regelt. Linde glaubt daher, daß diese Methode, von der man sich so viel versprochen hat, sehr mißlich ist und große Sorgfalt erheischt. Für vollkommen zuverlässig hält er sie vorläufig nur dann, wenn die Condensation und Messung sich auf die gesammte Dampfmenge erstreckt, was natürlich nur bei kleinen oder bei solchen Kesselanlagen durchführbar erscheint, welche speciell zu Versuchszwecken eingerichtet sind.

Knicht ⁶⁾ und in fast gleicher Weise Guzzi füllen ein Kupfergefäß mit dem zu untersuchenden Dampfe und bestimmen den Wassergehalt durch Wägung.

¹⁾ Hartig, Steinkohlen Sachsens, S. 21. — ²⁾ Dingl. 1873, 207, *353; 1875, 218, *92; 1878, 227, *123; 1879, 232, *215. — ³⁾ Dingl. 1875, 215, *512. — ⁴⁾ Dingl. 1878, 227, 331. — ⁵⁾ Dingl. 1879, 232, *240. — ⁶⁾ Dingl. 1878, 227, *328.

Es ist aber zweifelhaft, ob der in dem Gefäße abgesperrte Dampf denselben Wassergehalt hat als der aus dem Kessel entweichende.

Einfacher und zuverlässiger ist es jedenfalls, eine beliebige Dampfmenge zu condensiren und in dem erhaltenen Wasser Chlor, Schwefelsäure oder sonst einen leicht nachweisbaren Bestandtheil des Kesselwassers zu bestimmen, woraus sich sofort das Verhältniß von Dampf und mitgerissenem Wasser ergibt.

Die Menge des verwendeten Brennstoffes wird einfach durch Wägung bestimmt. Da es aber sehr schwierig ist festzustellen, ob der Kessel und das Mauerwerk nach dem Versuche genau dieselbe Wärmemenge enthalten als vorher, so müssen auch aus diesem Grunde die Versuche möglichst lange dauern. Solche von nur 3 bis 5 Stunden Dauer sind werthlos.

Es ist nun ferner festzustellen, wie viel von der Wärme, welche der Brennstoff überhaupt liefern kann, nicht zur Dampfbildung verwerthet wurde und wodurch dieser Verlust veranlaßt wird. Als solche Verlustquellen sind aber zu betrachten:

1. Unvollkommene Verbrennung.
2. Die Wärmemengen, welche mit den festen Verbrennungsrückständen vom Kofte entfernt werden.
3. Jene, welche in Folge der höheren Temperatur der Rauchgase in den Schornstein entweichen.
4. Leitung und Strahlung.

1. Wird der Kesselfeuerung nicht die zur völligen Verbrennung erforderliche Menge Sauerstoff mit der atmosphärischen Luft zugeführt, oder werden die aus dem Brennstoff entwickelten Gase vor ihrer Vereinigung mit dem Sauerstoff unter ihre Entzündungstemperatur abgekühlt ¹⁾, so scheidet sich Ruß ab und die Rauchgase enthalten Kohlenoxyd, seltener Kohlenwasserstoffe. Während der Verlust durch Rußbildung kaum mehr als 2 Proc. betragen kann, ist der durch Kohlenoxydbildung zuweilen sehr erheblich. Thompson ²⁾ giebt an, daß bei 42 Dampfkesseln 42 Procent des gesammten Brennwerthes durch Kohlenoxydbildung und 12 Procent durch Leitung und Strahlung verloren gingen. Leider ist die Art der Untersuchung, nach der in den Rauchgasen 8 Proc. Kohlenensäure, 9 Proc. Sauerstoff und 8 Proc. Kohlenoxyd enthalten gewesen sein sollen, nicht angegeben, auch keine Rücksicht auf die Temperatur genommen, so daß die Angaben sehr zweifelhaft sind.

Bezeichnet man das Gewicht der einzelnen Gemengtheile eines Gases mit $g, g_1 \dots g_n$ und ihre Verbrennungswärme mit $w, w_1 \dots w_n$, so ist die Verbren-

¹⁾ Cailletet (1866, 181, 295) meint, auch in Dampfkesselfeuerungen kämen so bedeutende Dissociationswirkungen vor, daß selbst noch bei 500° in den Zügen Kohlenoxyd sich mit dem Sauerstoff vereinige, diese Rauchgase daher rasch abgekühlt eine andere Zusammenfegung hätten als langsam abgekühlt. Ich habe dagegen die Gase meist durch ein kurzes Glasrohr mit daran sitzendem Gummischlauch angesaugt, welcher doch sicher zerstört würde, wenn innerhalb desselben noch Kohlenoxyd verbrannt wäre (vergl. Theorie der Verbrennung). — ²⁾ Dingl. 1866, 179, 4.

nungswärme des Gasgemisches $W = \frac{wg + w_1 g_1 + \dots + w_n g_n}{g + g_1 + \dots + g_n} =$

$\frac{\sum w g}{\sum g}$. Bei einer Dampfkesselanlage, welche Piesberger Anthracit verfeuert, gab z. B. die Untersuchung der Rauchgase im Durchschnitt:

Kohlensäure (CO ₂)	11,8 Proc.
Kohlenoxyd (CO)	15,0 „
Stickstoff	73,2 „

Um dieses Volumverhältniß in Gewichtsverhältnisse umzurechnen, bedient man sich folgender Tabelle, die nach Regnault und Lefsch¹⁾ die Gewichte von 1 bis 9 cbm der Gase bei 0° und 750 mm für Berlin enthält:

(cbm und g)	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Atmosphärische Luft .	1293,6	2587	3881	5175	6468	7762	9055	10349	11643
Sauerstoff	1430,3	2861	4291	5721	7151	8582	10012	11442	12872
Stickstoff	1256,5	2513	3770	5026	6283	7540	8796	10053	11309
Wasserdampf	804,8	1610	2414	3219	4024	4829	5633	6438	7243
Kohlensäure	1978,1	3956	5934	7912	9891	11869	13847	15825	17803
Kohlenoxyd	1259,3	2519	3778	5037	6296	7556	8815	10074	11334

Danach wiegen also 10 cbm Kohlensäure 19 781 g, 1 cbm 1987,1 und 0,8 = 1582,5 g oder 11,8 cbm = 23 342 oder 23,34 kg, 15 cbm Kohlenoxyd 18,89 kg und 73,2 cbm Stickstoff 91,98 kg, 100 cbm des Gasgemisches demnach 134,21 kg. Ferner geben 12 kg Kohlenstoff 28 kg oder 22,3 cbm Kohlenoxyd und 44 kg oder 22,3 cbm Kohlensäure (nach Staß 27,96 kg und 43,92 kg); statt der 18,89 kg Kohlenoxyd würden demnach 29,67 kg Kohlensäure gebildet sein, wenn die Verbrennung eine vollständige gewesen wäre. Nun enthielt die verwendete Kohle 80 Proc. Kohlenstoff, 1 kg gab demnach bei vollständiger Verbrennung 2,93 kg oder 1,487 cbm Kohlensäure, im vorliegenden Falle aber $\frac{2,93 \times 23,34}{23,34 + 29,67} = 1,29$ kg Kohlensäure, $\frac{2,93 \times 18,89}{53,01} = 1,043$ kg Kohlenoxyd und $\frac{2,93 \times 91,98}{53,01} = 5,09$ kg Stickstoff.

¹⁾ Poggend. Erg. 3, 321; für CO berechnet aus $\frac{1,9781 \times 27,96}{43,92}$. Jolly hat neuerdings gefunden, daß für die geographische Breite von München von 48° 8' und der Höhe von 515 m über der Meeresfläche 1 Liter Sauerstoff 1429,094 mg und 1 Liter Stickstoff 1257,614 mg wiegen. Daraus berechnen sich für Paris 1429,388 mg und 1257,873 mg, oder für Stickstoff 1,706 mg mehr, als Regnault fand. Jolly vermuthet, daß dieses Mindergewicht einem Gehalte an Wasserstoff bei dem von Regnault untersuchten Stickstoff zuzuschreiben sei. (Annal. Phys. Chem. 6, 538.)

Dasselbe Resultat erhalten wir durch folgende Erwägung. Da 1 Vol. Kohlenoxyd bei der Verbrennung auch 1 Vol. Kohlenäure giebt, so gab 1 kg Kohle $\frac{1,487 \times 11,8}{11,8 + 15,0} = 0,655$ cbm oder 1,29 kg Kohlenäure, $\frac{1,487 \times 15}{26,8} = 0,832$ cbm oder 1,043 kg Kohlenoxyd und $\frac{1,487 \times 73,2}{26,8} = 4,06$ cbm oder 5,1 kg Stickstoff. Somit folgt:

	Volumen- verhältniß	Gewichts- verhältniß	1 kg Kohle giebt	
			cbm	kg
Kohlenäure	11,8	23,34	0,655	1,29
Kohlenoxyd	15,0	18,89	0,832	1,04
Stickstoff	73,2	91,98	4,060	5,10
			5,547	7,43

Da nun 1 kg Kohlenoxyd beim Verbrennen zu Kohlenäure 2403 W.-E. entwickelt, so hatten hier 100 cbm der entweichenden Gase einen Brennwerth von 45 303 W.-E. und der Verlust durch Kohlenoxydbildung betrug für 1 kg Kohle 2505 W.-E. oder 35 Proc. des Gesamtbrennwerthes von etwa 6700 W.-E. Uebrigens muß hervorgehoben werden, daß diese Kesselanlage bis jetzt die einzige ist, bei welcher ich eine irgendwie erhebliche Kohlenoxydbildung habe nachweisen können; alle übrigen arbeiteten mit einem großen Luftüberschuß.

Zu berücksichtigen ist ferner, daß kleine Kohlenstückchen durch den Kofst fallen können und die entfernten Schlacken oft noch nicht ausgebrannte Kohlen enthalten. Der dadurch entstehende Verlust beträgt nicht selten 5 bis 8 Proc.

2. Die Wärmemenge, welche dadurch für die Dampfbildung verloren geht, daß die festen Verbrennungsrückstände mit einer höheren Temperatur, als die atmosphärische Luft hat, vom Kofste entfernt wird, braucht nur bei wissenschaftlich genauen Versuchen ermittelt zu werden. Selbst wenn die Schlacken 800° haben sollten — was gewöhnlich nicht der Fall ist, da sie unmittelbar auf dem Kofst liegen —, so ergiebt sich bei 10 Proc. Aschengehalt und 0,25 specif. Wärme für 1 kg Kohle nur 20 W.-E. Gelangen die Rückstände aber in den Aschenfall, so wird dieser Verlust unmerklich, da die Wärme derselben größtentheils auf die in das Feuer eintretende atmosphärische Luft übertragen wird.

3. Die Wärmemenge, welche durch die höhere Temperatur der entweichenden Rauchgase verloren geht, ist oft sehr bedeutend und durchweg viel größer, als für gewöhnlich angenommen wird, oder für die Erhaltung des Zuges in den Schornsteinen erforderlich wäre. Zur Feststellung der Größe dieses Verlustes muß man die Menge der Rauchgase, ihre Zusammensetzung und ihre Temperatur genau bestimmen.

Um die Menge der abziehenden Rauchgase zu bestimmen, hat man wohl mittels Anemometer die in die Feuerung tretende atmosphärische Luft gemessen. Abgesehen von der schwierigen Ausführung dieses Verfahrens, sind die erhaltenen Resultate nicht zuverlässig, da einerseits eine genaue Messung der Luft unter diesen

Verhältnissen bis jetzt nicht ausführbar ist (wegen Reibungswiderständen, Temperaturdifferenzen und dergleichen), andererseits schwerlich jemals ein Kesselmauerwerk völlig luftdicht ist, die durch dasselbe eindringende Luft aber nicht direct gemessen werden kann.

Linde¹⁾ will in ähnlicher Weise wie Marozeau (S. 130) aus der von einem großen Dampfkessel auf das Speisewasser übertragenen Wärmemenge W_1 und der im Vorwärmer abgegebenen Wärme W_2 , sowie aus der Temperatur der Rauchgase t_2 zwischen Kessel und Vorwärmer und t_3 hinter dem Vorwärmer sowohl die Gesamtmenge L der Rauchgase, als auch die Temperatur im Feuer-
raum t_1 berechnen mittels der Gleichungen $\frac{W_1}{W_2} = \frac{t_1 - t_2}{t_2 - t_3}$ und $W_2 = Lc(t_2 - t_3)$,

wobei c die spezifische Wärme ausdrückt, folglich $L = \frac{W_2}{c(t_2 - t_3)}$.

Zur näheren Erläuterung dieser Methode mit zwei Calorimetern mögen folgende zwei Versuche angeführt werden. Beim ersten wurde das erste Calorimeter durch 8 Dampfkessel mit zusammen 400 qm Heizfläche, das zweite Calorimeter durch einen Vorwärmer von 270 qm Heizfläche dargestellt; beim zweiten wurde ein Kessel ausgeschaltet. Verbrannt wurden Penzberger Kohlen mit nur 40 Proc. Kohlenstoff:

	8 Kessel	7 Kessel
Speisewasserverbrauch	kg 47 265	28 326
Wassergehalt des Dampfes	Proc. 7,95	12,25
Mittlerer Dampfüberdruck	Atm. 5,18	6,5
Speisetemperatur beim Eintritt in den Vorwärmer	30,75°	33,97°
Desgleichen beim Austritt	88°	105,6°
$w_2 : w_1$	0,102	0,13
t_2	207°	197°
t_3	126°	127,3°
t_1 (berechnet)	936°	773°
1 kg Kohle verdampfte Wasser	kg 3,97	4,08
Menge der Verbrennungsgase für 1 kg Kohle	kg 12,4	18,7

Nach einer späteren Angabe sollen für 1 kg Kohle 12,4 und 18,2 kg atmosphärische Luft zugeführt sein. Linde erklärt das günstigere Resultat des zweiten Versuches aus der vollständigeren Verbrennung, welche den Verlust durch die bedeutend größere Menge Verbrennungsgase mehr als ausgeglichen habe — eine Annahme, welche nicht wahrscheinlich ist, da schon beim ersten Versuche ein großer Luftüberschuß vorhanden war.

Diese Berechnung von Linde setzt aber voraus, daß die Wärmeübertragung von den Feuergasen auf das Wasser im Kessel und Vorwärmer genau der Temperatur proportional sei, was indeß wegen des Einflusses von Flugstaub, Ruß, Kofstbildungen, Kesselsteinablagerungen, ja selbst der ungleichen Beschaffenheit der Bleche wohl kaum jemals der Fall sein wird. Es ist ferner nicht berücksichtigt, daß die beiden Calorimeter auch erhebliche Mengen von Wärme durch Leitung und Strahlung verlieren, und schließlich, daß die spezifische Wärme der Rauchgase

¹⁾ Dingl. 1876, 220, *115; 1879, 232, 240.

für die verschiedenen Temperaturen nicht constant ist. Das Verfahren wird deshalb gewöhnlich nicht einmal annähernd richtige Resultate ergeben. Es bleibt daher nichts anderes übrig, als die Gesamtmenge der Rauchgase aus der Analyse derselben und der Brennstoffe zu berechnen.

Bei den bisherigen Heizversuchen hat man nun zwar meist die größte Sorgfalt auf die Angabe der Temperatur des Speisewassers und der atmosphärischen Luft, des Barometerstandes, ja selbst der Beschaffenheit von Wind und Wetter verwendet, auch umständliche Rechnungen ausgeführt, dabei aber durchweg unrichtige Werthe für die specifische Wärme der Verbrennungsgase eingesetzt. Da die von Regnault¹⁾ gefundenen Werthe für die specifische Wärme der hier in Betracht kommenden Gase und Dämpfe noch maßgebend sind, diese Zahlen aber in den bekannten Lehr- und Handbüchern von Bunsen²⁾ (dieselben Werthe hat Pécllet³⁾, Gmsmann⁴⁾, Ferini⁵⁾, Jamin⁶⁾, Wüllner⁷⁾ und Raumann⁸⁾ unbegreiflicher Weise verschieden angegeben werden, da ferner die mit der Temperatur steigende specifische Wärme nur von Wüllner berücksichtigt wird, der aber in seinen Schlussformeln nicht richtige Vorzeichen gebraucht, so müssen zunächst diese Angaben richtig gestellt werden.

Nachfolgende kleine Tabelle enthält die von Regnault gefundenen Werthe für die angegebenen Temperaturgrenzen. Des leichteren Vergleiches wegen ist jedesmal die betreffende Seite der Originalarbeit in den Mémoires angegeben.

	Temperatur	Specif. Wärme	Seite
Atmosphärische Luft	0 bis 200°	0,23751	95 u. 156
Sauerstoff	10 „ 200	0,21751	113
Stickstoff	0 „ 200	0,2438	117
Wasserstoff	10 „ 200	3,4090	117
Kohlensäure (CO ₂)	-30 „ +10	0,18427	127
Desgleichen	+10 „ 100	0,20246	127
Desgleichen	10 „ 210	0,21692	128
Kohlenoxyd (CO)	10 „ 200	0,2450	131
Methylwasserstoff (CH ₄)	desgl.	0,59295	139
Methylen (C ₂ H ₄)	desgl.	0,4040	140
Schwefligsäure (SO ₂)	desgl.	0,15531	145
Wasserdampf (H ₂ O)	desgl.	0,48051	167

Für die specifische Wärme der Kohlensäure wurden nur die drei letzten Versuchsreihen zu Grunde gelegt, da Regnault selbst nur diese bei seinen Rechnungen berücksichtigt, für Schwefligsäure nur die letzte Versuchsreihe, welche mehrere Jahre später als die erste und somit auf Grund reicher Erfahrungen ausgeführt wurde. Die specifische Wärme des Wasserstoffes ergab sich für die

¹⁾ Mém. l'Acad. 26, 1 — 928. — ²⁾ R. Bunsen: Gajometrische Methoden, 1877, S. 310. — ³⁾ Pécllet: Traité de la chaleur, 1878, T. 1, p. 608. — ⁴⁾ Gmsmann: Physikalisches Wörterbuch, 1868, S. 628. — ⁵⁾ Ferini: Technologie der Wärme, 1878, S. 31. — ⁶⁾ Jamin: Cours de Physique, 1878, T. 2, p. 69. — ⁷⁾ Wüllner: Die Lehre von der Wärme, 1871, S. 140. — ⁸⁾ Raumann: Gmelin-Kraut's Handbuch der Chemie, Bd. 1, Abtheilung 1, S. 276.

Temperaturen zwischen -30° und $+10^{\circ}$ zu 3,3996, also fast genau derselbe Werth als für 0 bis 200° . Dasselbe gilt für die atmosphärische Luft, deren specifische Wärme von -30° bis $+10^{\circ}$ zu 0,23771, von 0 bis 100° zu 0,23741 und von 0 bis 200° zu 0,23751 bestimmt ist. Von den zur Feststellung des letzten Werthes ausgeführten 28 Bestimmungen ergab die niedrigste 0,23601, die höchste 0,23891, so daß die Durchschnittszahl 0,2375 als besonders zuverlässig zu bezeichnen ist. Die specifische Wärme von Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff ändert sich hiernach nicht mit der Temperatur, wohl aber die der Kohlen Säure, welche bekanntlich vom Boyle-Mariotte'schen Gesetz abweicht.

Bezeichnen wir nun mit λ die Anzahl Wärmeeinheiten, welche erforderlich sind, 1 kg Kohlen Säure von -30 auf t° zu erwärmen, so ergibt sich: $\lambda = A\Theta + B\Theta^2 + C\Theta^3$, wenn $\Theta = t + 30^{\circ}$ ist. Die drei constanten Coefficienten A , B und C werden mittels der drei aus den Versuchsreihen abgeleiteten Gleichungen:

$$\begin{aligned} 0,18427 \times 40 &= 7,3708 = A \times 40 + B (49)^2 + C (40)^3 \\ 7,3708 + 0,20246 \times 90 &= 25,5922 = A \times 130 + B (130)^2 + C (130)^3 \\ 7,3708 + 0,21692 \times 200 &= 50,7548 = A \times 240 + B (240)^2 + C (240)^3 \end{aligned}$$

zu $A = 0,1784897$, $B = 0,00014592$ und $C = -0,0000000353$ gefunden ¹⁾.

Für den praktischen Gebrauch empfiehlt es sich, die mittlere specifische Wärme zwischen $+10^{\circ}$ (der mittleren Jahrestemperatur) und der Endtemperatur zu Grunde zu legen. Nun ist aber zur Erwärmung der Kohlen Säure von -30 bis t° die Wärmemenge erforderlich:

$$\lambda = A(t + 30) + B(t + 30)^2 + C(t + 30)^3,$$

bis t_1° dagegen:

$$\lambda_1 = A(t_1 + 30) + B(t_1 + 30)^2 + C(t_1 + 30)^3.$$

Folglich ist die Wärmemenge, welche erforderlich ist, um die Erwärmung $t^{\circ} - t_1^{\circ}$ hervorzubringen, $= \lambda - \lambda_1$ und die mittlere specifische Wärme zwischen t° und t_1°

$$= \frac{\lambda - \lambda_1}{t - t_1}. \text{ Daraus ergeben sich folgende Werthe:}$$

Von t° bis t_1°		Mittlere specif. Wärme
0	50	0,19420
10	100	0,20246
10	150	0,20914
10	200	0,21564
10	250	0,22197
10	300	0,22812
10	350	0,23409.

¹⁾ Regnault (Mémoires, S. 129) giebt an:

$\log A = 0,2513462 - 1$, $\log B = 0,1640823 - 4$, $\log C = 0,5545931 - 8$. Woher diese allerdings sehr geringe Differenz kommt, vermag ich nicht zu erklären.

Aus der Gleichung $\lambda = A\Theta + B\Theta^2 + C\Theta^3$ ergibt sich ferner die wirkliche specifische Wärme der Kohlensäure zu $\frac{d\lambda}{d\Theta} = A + 2B\Theta + 3C\Theta^2$; folglich:

t	Specif. Wärme	t	Specif. Wärme
0°	0,18715	400°	0,28441
100	0,21464	500	0,30344
200	0,24001	600	0,32035
300	0,26327	700	0,33514

Die specifische Wärme der Kohlensäure wächst daher ganz erheblich mit der Temperatur (wenn auch die für die höheren Wärmegrade berechneten Zahlen nicht ganz sicher sind, da nur bis 210° Versuche gemacht wurden), und alle Beurtheilungen von Feuerungsanlagen, welche hierauf keine Rücksicht genommen haben, sind ungenau. Voraussichtlich wird auch die specifische Wärme der Schwefligsäure und des Wasserdampfes in ähnlicher Weise wachsen, doch liegen hierüber noch keine Versuche vor; für Stickoxydul konnte Regnault diese Zunahme nachweisen. Vom Druck ist die specifische Wärme der Gase unabhängig, wie dies Regnault für Wasserstoff, Kohlensäure, Sauerstoff und Stickstoff nachgewiesen hat. Zur leichteren Berechnung folgt hier eine Tabelle für die specifische Wärme von gleicher Einrichtung wie die für die Gewichte der hier in Betracht kommenden Gase (S. 139).

	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Kohlensäure(CO ₂)10 bis 100°	0,20246	0,4049	0,6074	0,8098	1,0123	1,2148	1,4172	1,6197	1,822
„ 10 „ 150	0,20914	0,4183	0,6274	0,8366	1,0457	1,2548	1,4640	1,6731	1,882
„ 10 „ 200	0,21564	0,4213	0,6469	0,8626	1,0782	1,2938	1,5095	1,7251	1,940
„ 10 „ 250	0,22197	0,4439	0,6659	0,8879	1,1099	1,3327	1,5538	1,7758	1,997
„ 10 „ 300	0,22812	0,4562	0,6844	0,9125	1,1406	1,3687	1,5968	1,8250	2,053
„ 10 „ 350	0,23409	0,4682	0,7023	0,9364	1,1705	1,4045	1,6386	1,8727	2,106
Kohlenoxyd (CO)	0,2450	0,4900	0,7350	0,9800	1,2250	1,4700	1,7150	1,9600	2,205
Stickstoff	0,2438	0,4876	0,7314	0,9952	1,2190	1,4628	1,7066	1,9504	2,194
Sauerstoff	0,21751	0,4350	0,6525	0,8700	1,0876	1,3051	1,5226	1,7401	1,957
Wasserdampf	0,48051	0,9610	1,4415	1,9220	2,4026	2,8831	3,3636	3,8441	4,324
Schwefligsäure (SO ₂)	0,15531	0,3106	0,4659	0,6212	0,7766	0,9319	2,0872	1,2425	1,397

E. Wiedemann¹⁾ hat (1876) einige dieser Bestimmungen mit folgenden Resultaten wiederholt:

	Specif. Wärme gleicher Gewichte			Specif. Wärme gleicher Volume		
	bei 0°	100°	200°	bei 0°	100°	200°
Atmosphärische Luft . .	0,2389	—	—	0,2489	—	—
Wasserstoff	3,410	—	—	0,2359	—	—
Kohlenoxyd	0,2426	—	—	0,2346	—	—
Kohlensäure	0,1952	0,2169	0,2387	0,2985	0,3316	0,3650
Aethylen	0,3364	0,4189	0,5015	0,3254	0,4052	0,4851
Stickoxydul	0,1983	0,2212	0,2442	0,3014	0,3362	0,3712
Ammoniak	0,5009	0,5317	0,5629	0,2952	0,3134	0,3318

Diese Versuche bestätigen die rasche Zunahme der specif. Wärmen bei allen Gasen, welche vom Mariotte'schen Gesetze abweichen. Wegen des angewendeten weniger vollkommenen Apparates ziehe ich aber vor, vorläufig die Regnault'schen Zahlen beizubehalten.

Welchen Einfluß Zusammensetzung und Temperatur der abziehenden Rauchgase auf das Ergebniß eines Heizversuches haben können, mögen folgende Beispiele zeigen. Die Analyse der Rauchgase eines mit Anthracit geheizten Kessels gab folgendes Resultat:

Zeit		Kohlensäure	Kohlenoxyd	Sauerstoff	Stickstoff	Temperatur	Bemerkungen
Uhr	Min.						
5	20	1,7	Spur	19,0	79,3	—	
	30	1,8	0	19,1	79,1	159	Kost von unten gesehen dunkel.
7	45	1,9	0	18,9	79,2	—	Zug 10 mm Wasser.
8	—	1,8	0	19,1	79,1	155	
	30	4,7	0	16,1	79,2	160	Nach dem Verputzen des Mauerwerkes.
	40	4,8	0	16,0	79,2	—	
	50	4,6	0	16,1	79,3	167	

¹⁾ Poggend. 157, *1.

Bei 4^o Lufttemperatur ergaben danach die vier ersten Versuche folgende Verlustberechnung (vergl. S. 140):

	1 kg Kohle giebt		153 × specif. Wärme	Wärme- verlust W.-G.
	cbm	kg		
Kohlenäure 1,8	1,49	2,93	32,99	97
Sauerstoff 19,0	15,73	22,50	33,28	749
Stickstoff 79,2	65,56	82,44	37,30	3075
	82,78	107,87		3921

Durch Multiplication der Gewichte der einzelnen Bestandtheile mit 153 × specif. Wärme erhalten wir somit einen Wärmeverlust von 3921 W.-G. oder bei 6700 W.-G. Brennwerth 58,5 Proc. Die drei letzten Versuche geben dagegen folgende Werthe:

	1 kg Kohle giebt		160 × specif. Wärme	Wärme- verlust W.-G.
	cbm	kg		
Kohlenäure 4,7	1,49	2,93	34,50	101
Sauerstoff 16,1	5,11	7,31	34,80	254
Stickstoff 79,2	25,12	31,57	39,01	1231
	31,72	41,81		1586

Das in aller Eile ausgeführte Bewerfen der besonders undichten Stellen des Mauerwerkes, namentlich über der Thür mit Lehm, hatte demnach eine Verminderung des Wärmeverlustes von 3921 auf 1586 W.-G. oder von 58,5 auf 23,7 Proc. zur Folge. Andere Kessel geben 15 bis 40 Proc. Verlust. Ein Kessel, der kurz vorher sorgfältig nachgesehen war, gab bei der Untersuchung folgendes Ergebniß:

Zeit		Kohlenäure	Kohlenoxyd	Sauerstoff	Stickstoff	Temperatur	Bemerkungen
Uhr	Min.						
10	15	18,5	0	2,0	79,5	305 ^o	6 mm Zug.
	35	19,2	Spur	0,9	79,9	—	Zug auf 1 mm ermäßigt.
	45	19,0	0	1,2	79,8	206	
11	—	18,5	0	1,9	79,6		
	20	17,9	0	2,6	79,5	201	

Berücksichtigen wir nur die vier letzten Proben, so ergibt sich bei 10^o Lufttemperatur nachfolgender Wärmeverlust:

	1 kg Kohle giebt		194 × specif. Wärme	Wärme- verlust W.-G.
	cbm	kg		
Kohlenjäure 18,7	1,49	2,93	41,83	123
Sauerstoff 1,7	0,14	0,20	42,20	8
Stickstoff 79,6	6,35	7,97	47,32	377
	7,98	11,10		508

Diese Kesselfeuerung gab somit nur einen Wärmeverlust von 508 W.-G. oder etwa 7 Proc. durch die Rauchgase; ein günstigeres Verhältniß ist wohl kaum denkbar. Vergleichen wir dieses Ergebnis mit den besprochenen, berücksichtigen, daß sämmtliche Kessel genau den gleichen Kost haben und mit demselben Brennstoff beschickt wurden, auch sonst möglichst gleichmäßig behandelt wurden und doch so ungemein verschiedene Wärmeverluste durch die Rauchgase ergaben, ja daß nicht selten derselbe Kessel einmal bedeutenden Luftüberschuß und dann wieder starke Kohlenoxydbildung zeigte, so wird dadurch nur bestätigt, welcher geringen Werth Heizversuche ohne Rauchgasuntersuchungen haben. Es ergibt sich hieraus ferner, welchen Werth die verschiedenen neuen Kostconstruktionen besitzen und welches Vertrauen die von den Erfindern derselben versprochenen 20 bis 30 Proc. Brennstoffersparniß verdienen. Ein passender Kost kann die richtige Leitung des Brennprocesses zwar erleichtern, z. B. Treppenrost für staubförmige Braunkohle, eine möglichst hohe Ausnutzung der Brennstoffe ist aber nur durch verständige Behandlung der Feuerung zu erzielen, und diese kann wieder nur gewährleistet werden durch zeitweise Untersuchung der Rauchgase.

Handelt es sich um genaue Feststellung sämmtlicher Verluste, so ist natürlich auch der Gehalt der Feuergase an Wasser und Schwefligsäure zu bestimmen unter Berücksichtigung des Wassergehaltes der atmosphärischen Luft.

Die bei einem Heizversuche verwendete Steinkohle hatte z. B. folgende Zusammensetzung:

Kohlenstoff	78,0
Wasserstoff	3,5
Sauerstoff	8,0
Schwefel	1,6
Stickstoff	1,1
Wasser	3,5
Asche	4,0

Bei der vollständigen Verbrennung giebt demnach 1 kg Kohle:

	kg	Dazu erforderliche Menge Sauerstoff
Kohlenjäure 1,45 cbm oder	2,86	2,08
Wasser, durch Verbrennung	0,315	0,28
Desgl., hygroskopisches	0,035	0
Schwefligsäure	0,032	0,016
Stickstoff	0,011	0
	3,253	2,376

erfordert dazu ($2,38 - 0,08 =$) 2,3 kg Sauerstoff, entsprechend fast 10 kg oder 7,7 cbm atmosphärische Luft, und giebt dabei rund 7200 W.=E. (vergl. Theorie der Verbrennung). Bei 4° Lufttemperatur und 8° Thaupunkt der unter den Kost tretenden Luft gab die Untersuchung der Rauchgase im Durchschnitt von 21 Analysen:

Kohlensäure	4,9 Proc.
Kohlenoxyd	0 "
Sauerstoff	15,5 "
Stickstoff	79,6 "
Temperatur	304°

Daraus berechnet sich in der vorhin besprochenen Weise folgender Wärmeverlust:

	1 kg Kohle giebt		300 × specif. Wärme	Wärmeverlust W.=E.
	cbm	kg		
Kohlensäure 4,9	1,45	2,86	70,23	201
Sauerstoff 15,5	4,59	6,56	65,25	428
Stickstoff 79,6	23,56	29,61	73,14	2166
Schwefligsäure	—	0,03	46,59	2
Wasser	—	0,35	144,15	87
Wassergehalt der Luft	—	0,25		
		39,60		2884

4. Der Wärmeverlust einer Dampfkesselfeuerung durch Strahlung und Leitung soll nach Scheurer=Kestner im Durchschnitt 25,5 Proc., nach anderen Angaben sogar bis 40 Proc. des Gesamtbrennwerthes betragen. Da dieser Verlust noch nicht direct bestimmt wurde, sondern nur als Differenz der übrigen mangelhaft festgestellten Werthe, so sind diese Angaben sehr unzuverlässig.

Da nun die Verhältnisse ganz anders würden, wenn man den Versuchskessel etwa als Calorimeter behandeln und ganz mit Wasser umschließen wollte, so ist eine directe Bestimmung dieses Wärmeverlustes kaum möglich. Der Zweck ließe sich aber wohl dadurch indirect erreichen, daß man unter dem Versuchskessel einen Brennstoff von gleichartiger Zusammensetzung, z. B. Leuchtgas, Erdöl, dessen Brennwerth demnach genau festgestellt werden könnte, verfeuerte und nun die übrigen Wärmeverluste genau bestimmte. Wenn man dabei die Menge der abziehenden Verbrennungsgase, sowie die Temperatur im Feuerherde genau bestimmte, so könnte man unter Berücksichtigung der mit der Temperatur veränderlichen specifischen Wärme mit Hilfe der erwähnten P i n d e 'schen Formeln auch wohl Aufschluß über die Wärmeübertragung von den glühenden Feuergasen durch das Kesselblech zum Kesselwasser bekommen. Bis jetzt weiß man darüber noch sehr wenig (vergl. Dampfkesselfeuerungen). —

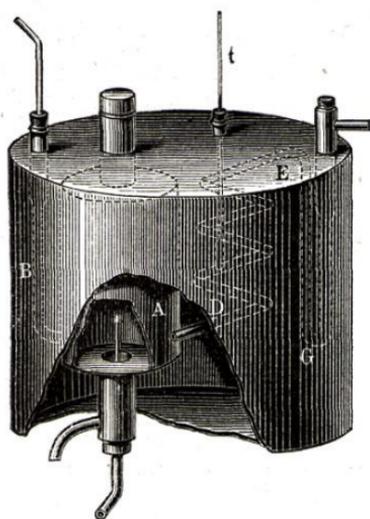
Die Brennwerthbestimmungen durch Verdampfungsversuche mit Dampfkesseln sind somit noch nicht geeignet, genaue Angaben über die bei der Verbrennung frei werdende Wärme zu erhalten. Hierzu sind kleinere Apparate nothwendig, um die verschiedenen Fehlerquellen übersehen und unschädlich machen zu können.

Die ersten Versuche, die bei der Verbrennung entwickelte Wärme mittels Calorimeter zu bestimmen, scheinen von Lavoisier und Laplace¹⁾ ausgeführt zu sein. In einem von Eis umgebenen irdenen Gefäße verbrannten sie 30 bis 500 g glühende Holzkohlen oder aber Wasserstoff im Sauerstoff. Sie fanden so, daß 1 Thl. Kohle im Durchschnitt 96,5 und 1 Thl. Wasserstoff 295,6 Thle. Eis schmolzen. Auch Hassenfranz, sowie Clement und Desormes²⁾ verwendeten Eiscalorimeter.

Crawford³⁾ verbrannte Holzkohle in einem Wassercalorimeter und fand, daß 1 Thl. Kohle 5776 Thle. Wasser von mittlerer Temperatur um 1° erwärmte und 1 Thl. Wasserstoff 37051 Thle. Wasser. Dalton⁴⁾ verbrannte das zu untersuchende Gas unter einem entsprechenden Wassergefäß, während Rumford⁵⁾ 1813 die ersten vergleichenden Versuche mit Holzkohle und verschiedenen Holzarten ausführte. 1 Thl. Kohle erwärmte danach 52 bis 54 Thle. Wasser vom Schmelzpunkt bis zum Siedepunkt, 1 Thl. Holz 25 bis 40 Thle. Welter⁶⁾ schloß (1821) aus diesen Versuchen, daß bei der Verbrennung gleiche Mengen Sauerstoff dieselben oder in einem einfachen Verhältnisse zu einander stehende Wärmemengen erzeugen — ein Schluß, der jedoch schon durch die Versuche von Desprez⁷⁾ widerlegt wurde.

Grassi⁸⁾ verbrannte in einem Wassercalorimeter Zuckerkohle mit Sauerstoff und fand dafür 7682 bis 7801 Wärmeeinheiten. Die ersten genaueren und

Fig. 139.



umfassenden Versuche wurden jedoch von Dulong⁹⁾ ausgeführt. Die zu untersuchenden Stoffe wurden in dem kleineren Gefäße A (Fig. 139) verbrannt, welches von einem größeren, mit Wasser gefüllten Gefäße umgeben war, dessen Temperatur durch das Thermometer *t* angegeben wurde. Der zur Verbrennung nöthige Sauerstoff wurde durch das Rohr *B* zugeführt, während die Verbrennungsproducte durch das schlängelförmig gebogene Rohr *DEG* entwichen. Die Gase wurden, wie die Abbildung zeigt, aus einer Spitze verbrannt, Flüssigkeiten mittels eines eingetauchten Baumwollfadens, feste Körper meist in Pulverform. Er fand so z. B. für Wasserstoff 34601, für Kohlenoxyd 2490 W.=E. Obgleich Dulong in

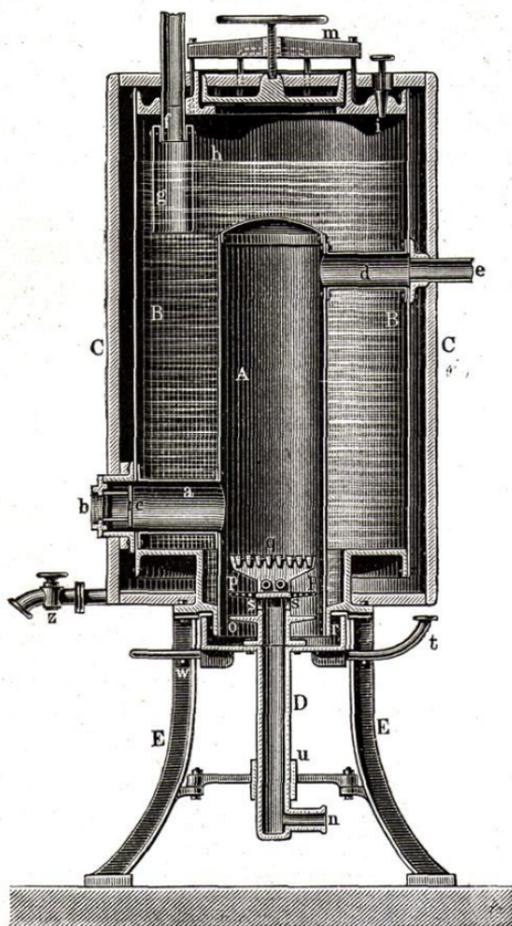
derselben Weise wie dies bereits Rumford gethan hatte, um den Einfluß der

1) Histoire de l'Académie de France, 1781, 379. — 2) Gehler: Physikalisches Wörterbuch, 1841, Bd. 10, S. 325. — 3) Experiments and observations on animal heat, London 1788. — 4) Ein neues System des chemischen Theils der Naturwissenschaft, Berlin 1812, S. 87. — 5) Gilbert's Ann. 45, 1; 46, 225. — 6) Ann. chim. phys. 19, 425. — 7) Ann. chim. phys. 37, 180; Poggend. Ann. 12, 519. — 8) Journ. de phys. chim. III, Bd. 8. — 9) Poggend. Ann. 45, 461.

Strahlung zu vermindern, das Calorimeter beim Beginne eines Versuches etwa eben so weit unter die Temperatur der Umgebung erkalten ließ, als es nach Beendigung desselben wärmer war als diese, so fielen doch einige Zahlen, z. B. für Kohlenstoff von 7295 W.-E., offenbar zu niedrig aus.

U. Ure¹⁾ verbrannte die zu untersuchende Kohle mit atmosphärischer Luft in einem kleinen Brennraum und ließ die heißen Gase in Röhren aufsteigen, welche in einer mit 300 bis 400 kg Wasser gefüllten Wanne befestigt waren. Sehr ähnlich war der aus Weißblech gefertigte Apparat, welchen B. Argum²⁾ verwendete, um den Brennwerth des Torfes festzustellen; nur stand hier der Brennraum im Wasser selbst. Deville³⁾ verwendete einen

Fig. 140.



kleinen Röhrenkessel. Weit vollkommener ist der Apparat von Volley. Auf dem gußeisernen Fuße E (Fig. 140) ist der stehende Kessel B befestigt, welcher mit einer Holzbeleidung C versehen ist und den Brennraum A umschließt. Die zu untersuchenden Brennstoffe werden durch den Ansatz a auf den Rost g gebracht; die gut schließende Doppelthür bc ist mit einem Schauloch versehen, welches durch ein Glimmerblatt geschlossen ist. Das in der Decke des Kessels befindliche Mannloch m ist mit entsprechendem Bügelverschluß versehen. Das zu verdampfende Wasser wird durch die Oeffnung i eingeführt und kann aus dem Hahn z wieder abgelassen werden. Um zu verhüten, daß der durch das Rohr f entweichende Dampf Wasser mitreißt, hängt an demselben das weitere Rohr g so, daß derselbe durch den ringförmigen Zwischenraum zwischen g und f gehen muß.

¹⁾ Dingl. 1840, 75, *48. — ²⁾ Mitth. d. Gewerbb. f. Hannov. 1856, *150. — ³⁾ Dingl. 1869, 192, 209; 193, 124. Die während des Druckes veröffentlichten Versuche der Münchener Versuchsstation sollen am Schluß dieses Abschnittes besprochen werden.

Der Verbrennungsraum *A* ragt unten in eine Schale *r*, welche durch das Rohr *t* mit Wasser gefüllt wird, um so einen luftdichten Abschluß zu erreichen. Sie kann mit dem daran befestigten Rohre *D* in der Führung *u* auf- und abgeschoben werden und wird durch die Zapfen *w* getragen. Der Ansatz *n* wird durch einen Gummischlauch mit einem Gebläse verbunden, die dadurch zugeführte Luft tritt aus den seitlichen Oeffnungen *s* zwischen die beiden Schalen *o* und *p* und durch die Löcher der letzteren unter den Kost *g*. Der ganze Apparat ist 1,5 m hoch. Die durch den Ansatz *d* entweichenden Verbrennungsgase treten in das flache Messingrohr *e*, welches in einem etwa 30 cm weiten, 50 cm hohen und 2 m langen Zinktrog mit Wasser liegt. Unter Berücksichtigung der Temperatur der abziehenden Gase geschieht die Ausführung des Versuches und die Berechnung der erhaltenen Resultate wie bei den entsprechenden Versuchen mit einem Dampfessel.

Der Wasserverschluß ist nicht empfehlenswerth; sonst dürfte sich dieser Apparat zur Anstellung größerer Versuche sehr wohl eignen, wenn die Zusammensetzung der entweichenden Gase berücksichtigt wird.

Andrews¹⁾ verbrannte die zu untersuchenden Stoffe in einem mit Sauerstoff gefüllten geschlossenen Kupfergefäß, welches in ein zweites Gefäß mit Wasser völlig untergetaucht war. Auch Thau²⁾ verwendete ein geschlossenes Gefäß, als er mittels eines Bunsen'schen Calorimeters die Verbrennungswärme des Wasserstoffes bestimmte.

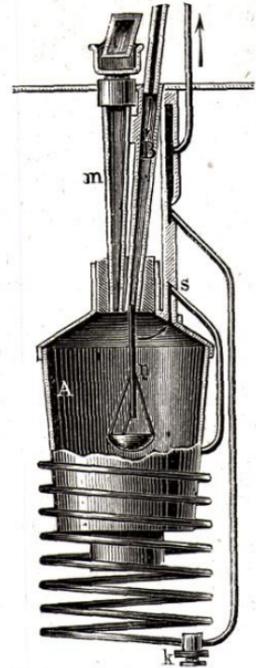
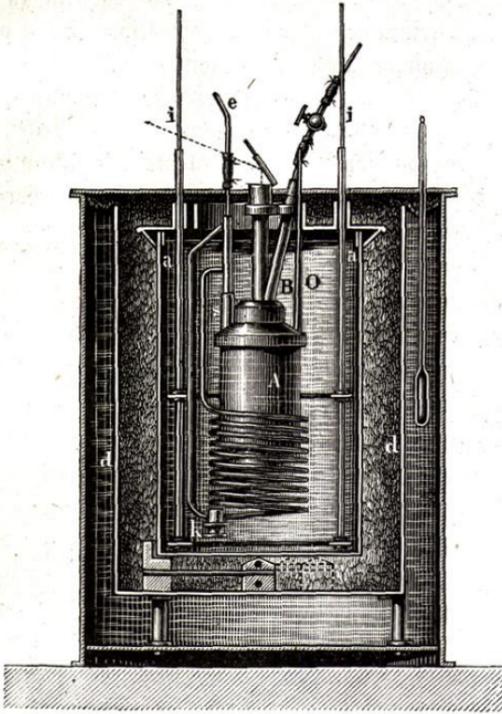
Die umfassendsten Brennwerthbestimmungen wurden jedoch (1852) von Favre und Silbermann³⁾ ausgeführt. Fig. 141 (a. f. S.) zeigt den von ihnen verwendeten Apparat in $\frac{1}{3}$ natürlicher Größe, Fig. 142 den Durchschnitt desselben in $\frac{1}{3}$ natürlicher Größe, wie ihn Scheurer-Kestner⁴⁾ bei seinen Brennwerthbestimmungen für Kohlen anwendete. Der erforderliche Sauerstoff wird durch das Rohr *B* in die aus vergoldetem Kupferblech hergestellte Verbrennungskammer *A* direct auf die schwer verbrennlichen Stoffe geleitet, bei den leichter brennbaren Körpern, welche Favre und Silbermann untersuchten, aber durch das Rohr *O*, während *B* dann verschlossen blieb, oder die zu untersuchenden Gase zuführte. Die Verbrennungsproducte entweichen durch das im Deckel mündende Rohr *s*, durchziehen das ganze nach unten führende Schlangenrohr mit dem kleinen Behälter *k* für das Condensationswasser und gehen schließlich durch das Rohr *e* nach den Absorptionsapparaten. Das in der Mitte des Deckels mündende Rohr *m* ist oben mit einer Glasplatte bedeckt, über welcher ein kleiner Spiegel steht, um von der Seite aus den Gang der Verbrennung beobachten zu können. Der ganze Verbrennungsapparat ist mit drei in der Zeichnung fortgelassenen dünnen Stangen an dem Deckel des aus Kupferblech hergestellten Wassergefäßes *a* befestigt. Der Deckel ist versilbert und hat entsprechende Oeffnungen für ein Thermometer, den Rührer *i* und in der Mitte eine große Oeffnung für die nach außen führenden

¹⁾ Pogg. 75, 27, 244. — ²⁾ Ber. d. Chem. Ges. 1877, 947. — ³⁾ Ann. chim. phys. 34, *357. — ⁴⁾ Bull. Mulh. 1868, *712.

Röhrenansätze der Verbrennungskammer. Das Kupfergefäß ist außen ebenfalls versilbert, um die Wärmeübertragung zu vermindern, und ruht auf vier Kortfüßen in einem zweiten Kupfercylinder *d*, dessen Wandungen mit einem

Fig. 141.

Fig. 142.

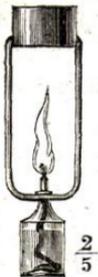


Schwanenpelz ausgekleidet sind. Dieser Cylinder steht dann wieder in einem dritten mit Wasser gefüllten kupfernen Gefäß, um dadurch die Ausstrahlung

Fig. 143.

Fig. 144.

Fig. 145.



nach außen zu vermindern. Für die Verbrennung der flüssigen Brennstoffe diente die kleine, etwa 2 cem fassende kupferne Lampe, Fig. 143, für Schwefel die in Fig. 144 dargestellte; beide waren mit Platindrähten am Deckel der Verbrennungskammer befestigt. Kohlen wurden in dem kleinen Platincylinder, Fig. 145, mit durchlöcherstem Boden verbrannt.

Scheurer-Kestner brachte die Kohlen dagegen in die kleine Platinschale, welche mit drei Platindrähten an das Platinrohr *n* befestigt war, so daß der durch das Rohr *B* zugeführte Sauerstoff unmittelbar auf die Kohlen traf.

Der Wasserwerth des Calorimeters¹⁾ von Silbermann wurde in folgender Weise durch Rechnung erhalten:

2012 g Wasser	2012,000
684,603 g Kupfer (specif. W. 0,09515)	65,140
1,961 g Platin (specif. W. 0,03243)	0,064
Thermometer { 7,750 g Glas (specif. W. 0,1980)	1,540
{ 20,033 g Quecksilber (specif. W. 0,0333)	0,666
	<hr/>
	2079,410

Bei den Untersuchungen wurde der Gehalt der entweichenden Gase an Kohlen säure und Kohlenoxyd bestimmt. Die Art der Berechnung möge folgen: des Beispiel der Bestimmung des Brennwerthes von Kohlenstoff zeigen.

Bei dem Versuch wurde erhalten:

Kohlen säure	7,895 g
Desgl. durch Verbrennung des entwichenen Kohlenoxydes	1,128 g
	<hr/>
Zusammen	9,023 g

$$\log 9,023 = 0,9553510$$

$$\log \frac{6}{22} = \bar{1},4357285$$

$$\hline 0,3910795, \text{ folglich } 2,46082 \text{ g Kohlenstoff}$$

$$\log 1,128 = 0,0523091$$

$$\log \frac{14}{22} = \bar{1},8037053$$

$$\log 2403 = 3,3806996$$

$$\hline 3,2367139, 1724,7 \text{ W.-E. für CO.}$$

$$\text{Anfangstemperatur } 11,8658^{\circ}$$

$$\text{Endtemperatur } 20,5478^{\circ}$$

$$\text{Temperaturzunahme } 8,6820^{\circ}$$

dazu 0,05847 Correction macht 8,74047^o als eigentliche Wärmезunahme.

$$\log 8,74047 = 0,9415462$$

$$\log 2079,3605 = 3,3179307$$

$$\text{somit Wärmeeinheiten: } \log 4,2594769 = 18175,1$$

$$\text{dazu für das entweichende Kohlenoxyd } 1724,7$$

$$\hline \text{Gesamtwärme } 19899,8$$

$$\text{Gesamtwärme } \log 19899,8 = 4,2988488$$

$$\text{Gewicht des verbrannten Kohlenstoffes . . . } \log 2,4608 = -0,3910795$$

$$\hline 3,9077693$$

$$\text{oder } 8086,7 \text{ W.-E. für 1 g Kohlenstoff.}$$

¹⁾ Scheurer-Röstner giebt an

$$1145,651 \text{ Kupfer } 109,008 \text{ g}$$

$$21,810 \text{ Platin } 0,706 \text{ g}$$

$$\text{Thermometer: } 12 \text{ g Glas, } 63 \text{ g Quecksilber . } 4,470 \text{ g}$$

$$\hline 114,184 \text{ g}$$

Bei diesen Berechnungen ist somit keine Rücksicht genommen auf die specifische Wärme des Wassers bei verschiedenen Temperaturen (S. 64) und auf die Wärme, welche mit den Verbrennungsgasen entweicht (S. 146). Daß diese Fehler gemacht wurden, erklärt sich sehr leicht daraus, daß die specifische Wärme des Wassers und der Gase zur Zeit der Ausführung dieser Versuche noch nicht genau bekannt waren.

Thomson¹⁾ bestimmte den Brennwerth des Wasserstoffes, indem er in eine hohle völlig eingetauchte Platinkugel von 500 cem Inhalt durch ein Rohr Wasserstoff, durch ein zweites den Sauerstoff einleitete, während ein drittes bestimmt war, die bei seinen Versuchen mit Chlor gebildeten gasförmigen Verbrennungsproducte abzuleiten. A. Schuller und B. Wartha²⁾ verbrannten in einem kleinen Behälter elektrolytisch entwickelten Wasserstoff mit ebenfalls elektrolytisch entwickelten Sauerstoff, unter Benutzung eines Calorimeters; zu bemerken ist hierbei, daß sie als Wärmeeinheit die mittlere specifische Wärme des Wassers zwischen 0 und 100° nehmen, und nicht, wie dies sonst üblich, diejenige Wärmemenge, welche erforderlich ist, 1 g Wasser von 0 auf 1° zu erwärmen. Für feste und flüssige Brennstoffe sind beide Apparate nicht geeignet.

Völlig abweichend von diesen Verfahren, die zu untersuchenden Brennstoffe mit freiem Sauerstoff zu verbrennen, ist das neuerdings von F. Stohmann³⁾ empfohlene mit gebundenem Sauerstoff, welches bereits von Frankland⁴⁾ bei seinen Untersuchungen über die Verbrennungswärme der menschlichen Nahrungsmittel angewendet wurde. Stohmann hat dasselbe jetzt dahin verbessert, daß er als Wasserbehälter einen Cylinder A (Fig. 146 und 147) von polirtem Messingblech verwendet, der auswendig versilbert und bis zur Höhe des Wasserstandes mit sechsfachem Flanell und schließlich mit einer Hülse aus Weißblech umgeben ist. Um diese Isolirschicht vor Feuchtigkeit zu schützen, wurde ein breiter Gummistreifen umgelegt.

Der Wasserwerth des Calorimeters läßt sich nach Stohmann am einfachsten dadurch finden, daß man den Apparat in seinen einzelnen Theilen zusammenstellt, wie zu einem Verbrennungsversuch, selbstverständlich ohne die zu verbrennende Mischung, ihn eine bestimmte Temperatur annehmen läßt, am bequemsten die der umgebenden Luft, und dann die gleiche Menge von Wasser wie beim Verbrennungsversuch hineinbringt, aber dem Wasser eine andere, höhere oder geringere Temperatur giebt als dem Apparat. Hat sich die Temperatur zwischen Wasser und Apparat ausgeglichen, erkennbar daran, daß der Stand des Quecksilbers im Thermometer constant wird, so hat das Wasser so viel Wärme abgegeben oder aufgenommen, wie der Apparat seinerseits aufgenommen oder abgegeben hat, und es ergibt sich daraus die Zahl der Wärmeeinheiten, welche dem Apparat zugeführt werden müssen, um seine Temperatur um ein bestimmtes Wärmeintervall zu verändern. B. B.: In einem Versuch war die Temperatur des Apparates = 15,99°, in denselben wurden 2000 g Wasser von 23,28° gebracht. Das Thermometer wurde stabil bei 22,80°. Die Temperatur des Wassers war daher

1) Pogg. 148, *180, 368. — 2) Ann. Phys. Chem. 2, *359. — 3) Journ. prakt. Chem. 19, *115. — 4) Jahrber. d. Chem. 1866, 732.

erniedrigt um $0,48^\circ$. Die Temperatur des Apparates war erhöht um $6,81^\circ$. Eine Temperaturabnahme von 2000 g Wasser um $0,48^\circ$ entspricht aber einem

Fig. 146.

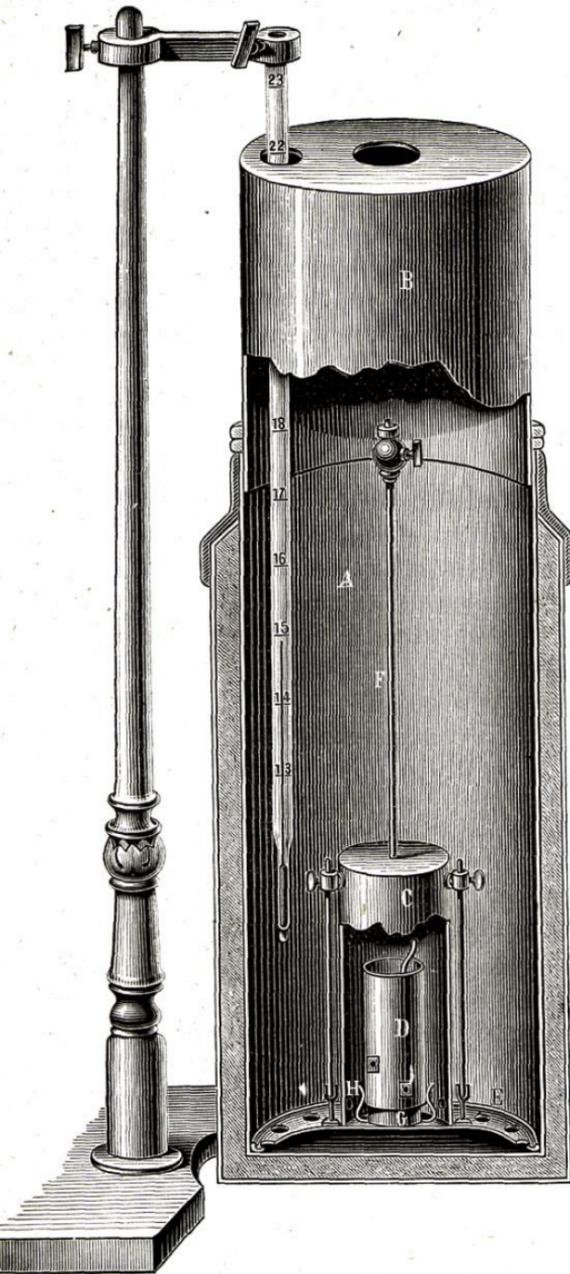
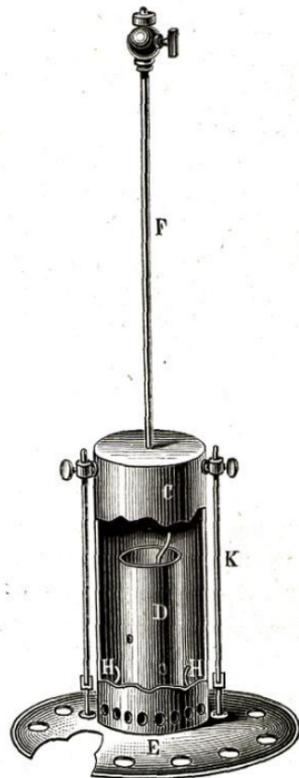


Fig. 147.



Werthe von $2000 \cdot 0,48 = 960$ W.-E. Also waren 960 W.-E. erforderlich, um den Apparat um $6,81^\circ$ zu erwärmen. Oder es sind $\frac{960}{6,81} = 141$ W.-E.

erforderlich, um den Apparat um 1° zu erwärmen. Da aber die Zuführung von 1 W.-E. 1 g Wasser um einen Grad erwärmt, so ist der Wärmewerth des Apparates nach diesem Versuch auch gleichwerthig mit dem von 141 g Wasser.

Die zu verbrennende Substanz wird mit 13,34 g chlorsaurem Kalium und 1,66 g vorher geglühtem Braunstein in dem Verhältniß gemischt, daß von dem im Kaliumchlorat enthaltenen Sauerstoff ein Drittel bis zur Hälfte zur Verbrennung ausreicht. Dieses Gemisch wird locker in den 25 mm weiten und 72 mm hohen Platincylinder *D* gebracht, dessen Boden aus einer mit Gold eingelötheten Platinplatte gebildet wird. Die seitlich angebrachten 3 mm weiten Oeffnungen, welche die später folgende Lösung des gebildeten Chlorkaliums beschleunigen sollen, werden zunächst mit kleinen Scheiben von Seidenpapier verklebt, um ein vorzeitiges Herausfallen des Gemisches zu verhüten. Um die Heftigkeit der Verbrennung zu mäßigen, giebt man dem Gemisch noch, je nach der Natur des Brennstoffes, 0,5 bis 8 g gepulverten Bimsstein hinzu. Als Zündschnur wird ein starker baumwollener Faden, der vorher mit chlorsaurem Kalium getränkt ist, etwa 5 mm tief in die Mischung hineingesenkt. Inzwischen sind in den Cylinder *A* 2 kg Wasser gebracht, dessen Temperatur nach der Rumford'schen Compensationsmethode um so viel niedriger ist wie die der Umgebung, als sie nach Beendigung des Versuches höher ist. Der Platincylinder *D* wird nun so auf dem gebogenen Blech *E* befestigt, daß er mit seinem Boden auf dem kurzen Rohrstutzen *G* ruht und von den federnden Blechen *H* gehalten wird. Die Verbindung des gleichzeitig als Rührer dienenden, am Rande mit Löchern versehenen Bleches *E* mit der Glocke *C* wird durch zwei Messingstäbe *K* bewerkstelligt.

Die angebrannte Zündschnur glimmt, nachdem man die zuerst sich zeigende Flamme ausgeblasen hat, langsam und ruhig weiter. Man läßt sie verbrennen, bis der Funken nur noch wenige Millimeter von der zu entzündenden Mischung entfernt ist, setzt dann rasch die Glocke über den Platincylinder, befestigt dieselbe an dem gebogenen Blech und stellt die ganze Vorrichtung in das Calorimeter. Nach wenigen Secunden beginnt die Verbrennung: Gase dringen aus den unteren Oeffnungen der Glocke hervor, durchwirbeln das Wasser und entweichen an der Oberfläche, wobei das Wasser häufig ziemlich hoch aufspritzt. Um einem dabei stattfindenden Verlust an Wasser vorzubeugen, wird während der Verbrennung ein cylindrischer Aufsatz *B*, von gleichem Durchmesser wie das Calorimeter und 140 mm Höhe, oben mit einer 40 mm weiten runden Oeffnung versehen, auf das Calorimeter gesetzt, von dessen Wandung das etwa verspritzte Wasser in den Apparat zurückfließt. Gewöhnlich dauert die Verbrennung etwa eine halbe bis eine Minute. Während derselben entweichen, neben der aus der Oxydation der organischen Substanz hervorgehenden Kohlensäure, dichte weiße nebelartige Dunstmassen von Chlorkalium, die an der Wand des Apparates herabgleiten und wie dichte Wolken sich ablagern, überall, wohin sie kommen, einen weißen Anflug zurücklassend. Hat die Gasentwicklung aufgehört, so öffnet man vorsichtig den an dem Rohr *F* befestigten Hahn, damit die Gase entweichen und das Wasser in die Glocke eintritt. Die Lösung des Chlorkaliums wird durch Bewegen des kleinen Apparates befördert.

Um nun aus der erhaltenen Temperaturzunahme die Verbrennungswärme zu berechnen, sind folgende Umstände zu berücksichtigen:

a) Die Moleküle des chlorfauren Kalis zerfallen in Chlorkaliummoleküle und Sauerstoffmoleküle, ein Theil der Kraft, welche die Atome des Kaliums, des Chlores und des Sauerstoffes im chlorfauren Kali verband, wird dabei in Wärme umgesetzt. Zersetzungswärme, positiv.

b) Ein Theil des Sauerstoffes verbindet sich mit dem Kohlenstoff und Wasserstoff der Substanz zu Kohlensäure und Wasser. Verbrennungswärme, positiv.

c) Das Chlorkalium löst sich unter Wärmebindung in Wasser. Wärmetönung, negativ.

d) Die Ueberwindung des Druckes, welcher den entweichenden Gasen durch die Wassersäule des Calorimeters entgegengesetzt wird, erfordert den Aufwand einer gewissen Menge von lebendiger Kraft, um deren Wärmeäquivalent die beobachtete Wärme zu gering erscheint. Also negativ.

e) Ein Theil der gebildeten Kohlensäure wird vom Wasser unter Freiwerden von Wärme gelöst, positiv.

f) Die Verbrennungsgase entweichen im mit Wasserdampf gesättigten Zustande, negativ.

g) Der Nest der Zündschnur, sowie die zum Verschuß der Oeffnungen des Verbrennungscylinders dienenden Papierscheibchen nehmen an der Verbrennung Theil. Verbrennungswärme, positiv.

h) Ein Theil des Chlorkaliums entweicht als Dunstmasse, ohne gelöst zu werden, durch das Calorimeterwasser, positiv, da der negative Effect unter c) dadurch verringert wird.

i) Unter Umständen bleibt ein Theil des Chlorkaliums bei der Bestimmung der Endtemperatur ungelöst. Positiver Effect aus gleichem Grunde wie unter h.

Sehen wir, wie weit diese Werthe sich ermitteln lassen:

a) Die Zersetzungswärme des chlorfauren Kalis bei dem Prozesse $\text{KClO}_3 = \text{KCl} + \text{O}_3$ ist nach Thomson $= 9713 \text{ W.-E.}$ für 1 Grammolekül, oder $= 79,2 \text{ W.-E.}$ für 1 g. Da in allen Versuchen 13,34 g chlorfaures Kali zur Verwendung kommen, so erfolgt hieraus eine Wärme von $+ 1057 \text{ W.-E.}$

b) Die Wärmetönung beim Lösen des Chlorkaliums entspricht $59,3 \text{ W.-E.}$ für 1 g Chlorkalium. Die angewandte Menge des chlorfauren Kalis liefert bei der Zersetzung 8,12 g Chlorkalium. Die Wärmetönung beträgt daher $- 482 \text{ W.-E.}$

c) Da die Höhe der Wassersäule, durch welche die Gase sich ihren Weg bahnen müssen, etwa 20 cm beträgt, also noch nicht den Druck einer Quecksilbersäule von 2 mm erreicht, so ist dieser Werth zu vernachlässigen, da er weit geringer ist als der Einfluß, welcher durch die Schwankungen des Luftdruckes herbeigeführt wird.

d) Von der gebildeten Kohlensäure wird ein Theil von dem Calorimeterwasser zurückgehalten. Die Menge derselben ist aber eine verschiedene, je nach der Geschwindigkeit, mit welcher die Gase durch das Wasser gehen. Bei einem Versuche, in welchem 1,5 g Stärkemehl verbrannt wurden, enthielten

2000 g Calorimeterwasser 0,151 g Kohlenäure. Nach Thomson beträgt die Lösungswärme der Kohlenäure 5880 W.=E. für 1 Grammmolecül, folglich für 1 g 134 W.=E. Nehmen wir die Zahl 0,151 g Kohlenäure als dem Durchschnitt entsprechend an, so ist hierfür eine Wärmeproduction zu rechnen von + 20 W.=E.

e) Der Wärmewerth des von den Gasen entführten Wasserdampfes ist ebenfalls keine constante Größe; er ist abhängig von der Menge der gebildeten Gase und von dem Sättigungszustand derselben. Die verwandte Menge von chlorfaurem Kali giebt bei der Zersetzung 5,22 g Sauerstoff ab, welche bei einer Temperatur des Calorimeterwassers von 20° ein Volum von 3918 cem annehmen. Es mag die Annahme gestattet sein, daß bei jeder Verbrennung durchschnittlich ein Gasvolum von 3500 cem verbleibe, welches sich beim Durchtritt durch das Calorimeterwasser mit Feuchtigkeit sättigt. Bei einer Temperatur von 20° nimmt 1 Liter Luft 17,159 mg Wasserdampf auf, also die 3,5 Liter der entweichenden Gase 0,060 g Wasserdampf. Da die Dampfwärme des Wasserdampfes bei 20° = 592 W.=E., so entspricht die Bildung, oder, was für diese Zwecke dasselbe ist, die nicht erfolgende Condensation von 0,06 g Wasserdampf einem Wärmeverlust von - 36 W.=E.

f) Für die Menge der Substanz der Papierscheibchen und des Nestes der Zündschnur kann ein Werth von 0,015 g Cellulose in Rechnung gestellt werden. Die Verbrennungswärme von 1 g Cellulose ist nach Stohmann = 4276 W.=E. Obige Menge entspricht daher einer Wärmeproduction von + 64 W.=E.

g) Zur Bestimmung des mit den Verbrennungsgasen entweichenden Chlorkalium verdampft man etwa 500 cem des Calorimeterwassers zur Trockne und wägt den Rückstand, bestehend aus Chlorkalium und etwa unzersezt gebliebenem chlorfaurem Kali. Darin wird durch Titriren mit Silberlösung die Menge des Chlors bestimmt, welche in Form von Chlorkalium vorhanden ist. Die Differenz des Gewichtes des Trockenrückstandes und des gefundenen Chlorkaliums giebt die Menge des unzersezt gebliebenen chlorfauren Kalis. Letzteres, auf Chlorkalium umgerechnet und zu dem durch Titriren gefundenen Chlorkalium hinzuaddirt, und die Summe beider, nachdem dieselbe für das Volum des angewandten Wassers berechnet ist, von 8,12 g, oder der Menge des angewandten chlorfauren Kali äquivalenten Chlorkalium abgezogen, giebt die Menge des Chlorkaliumdunstes, dessen Wärmewerth als Correction in Rechnung gestellt wird.

Positiv:	{ Zersetzungswärme des chlorfauren Kalis	1057 W.=E.
	{ Lösungswärme der Kohlenäure	20 „
	{ Verbrennungswärme der Zündschnur ic.	64 „
	Zusammen	1141 W.=E.
Negativ:	{ Wärmetönung des Chlorkaliums	482 W.=E.
	{ Wärmewerth des Wasserdampfes	36 „
	Zusammen	518 W.=E.

Die Differenz beider Summen oder 1141 - 518 = + 623 W.=E. ist von der gefundenen Verbrennungswärme abzuziehen.

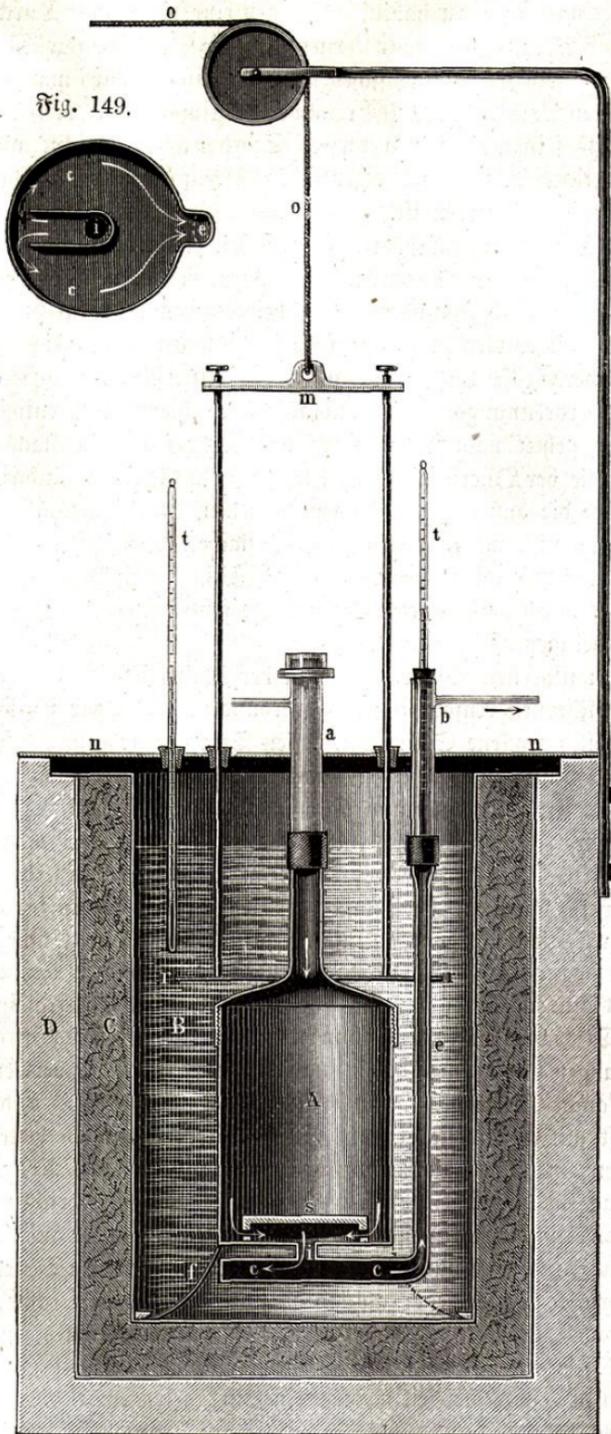
Stohmann selbst giebt an, daß man im günstigsten Falle hoffen darf, unter zehn Versuchen fünf zu haben, aus denen eine brauchbare Durchschnittszahl abzuleiten ist. Berücksichtigt man ferner, daß die Zersetzungswärme des chlor-sauren Kaliums noch keineswegs sicher festgestellt ist, so wird man zugeben, daß dieses Verfahren vielleicht für Brennwerthbestimmungen von Lebensmitteln empfehlenswerth sein mag, für welche es Stohmann zunächst anwendet, daß aber für die Untersuchung der eigentlichen Brennstoffe die Verbrennung im freien Sauerstoff vorzuziehen ist.

Da die nach außen führenden Ansätze bei den Apparaten von Dulong sowie von Favre und Silbermann zu Wärmeverlusten Veranlassung geben, die Abführung der Verbrennungsproducte bei letzterem Apparat von dem Deckel aus nicht besonders empfehlenswerth ist, so habe ich mir den in Fig. 148 (a. f. S.) in $\frac{1}{3}$ natürlicher Größe im Durchschnitt dargestellten Apparat anfertigen lassen. Die in dem Verbrennungsraum *A* mit aufgeschraubtem Deckel entwickelten Verbrennungsgase gehen nach unten durch das Rohr *i* in den flachen Raum *c*, werden hier, wie der Querschnitt Fig. 149 zeigt, durch einen Einsatz gezwungen, zunächst bis an die äußeren Wandungen zu gehen, dann sich langsam durch den ganzen Raum *c* zu bewegen, um durch das flache Rohr *e* zu entweichen. Die Verbrennungskammer wird mittels der drei Füße *f* am Boden des kupfernen Kühlgefäßes *B* durch entsprechende Vorsprünge festgehalten. Der ganze Apparat ist aus 940 theiligem Silber hergestellt.

Mit dem silbernen Apparate sind in der Wasserlinie durch kurze Gummischläuche die gläsernen Ansätze *a* und *b* verbunden. Der zur Verbrennung erforderliche, völlig trockene Sauerstoff, dessen Temperatur genau bestimmt wird tritt durch das mit einer übergreifenden eingeschlifsenen Glasplatte bedeckte Rohr *a* in den Verbrennungsraum und führt so die von der Verbrennung nach oben gehende Wärme wieder nach unten, damit sie völlig vom Kühlwasser aufgenommen wird. Die durch den Ansatz *b* entweichenden Verbrennungsgase, deren Temperatur durch das Thermometer *t* bestimmt wird, gehen zur Bestimmung des gebildeten Wassers und der Kohlensäure durch entsprechende Chlorcalcium- und Kaliapparate, dann zur Bestimmung der nicht völlig verbrannten Stoffe durch ein Rohr mit glühendem Kupferoxyd und nochmals durch Chlorcalcium und Kali (S. 127). Der übrig gebliebene Sauerstoff wird zur Messung in einem Gasometer aufgefangen und kann zu einem späteren Versuche wieder verwendet werden.

Der Raum *C* zwischen dem versilberten Kupfergefäß *B* und dem Holzbehälter *D* ist mit Glaswolle gefüllt. Der versilberte Deckel *n* besteht aus zwei Hälften, deren eine zwei halbkreisförmige Ausschnitte für die Röhren *a* und *b*, eine Oeffnung für das Thermometer *t* und zwei für die versilberte Rührvorrichtung *r* hat. Um die Wärmeübertragung von diesem Rührer auf die Umgebung möglichst zu vermindern, sind die beiden letzteren Oeffnungen im Deckel mit kleinen Eisenbeinführungen ausgesetzt; außerdem sind die beiden Drähte, welche die Scheibe *r* tragen, oben in ein Eisenbeingestell *m* eingeschraubt. Zur Bewegung des Rührers geht eine Seidenschnur *o* über eine von einem Messingbügel (der hier der Deutlichkeit wegen seitlich gezeichnet ist) getragene Rolle, so daß man während eines Versuches aus 2 bis 3 m Entfernung mittels eines Kathetometers

Fig. 148.

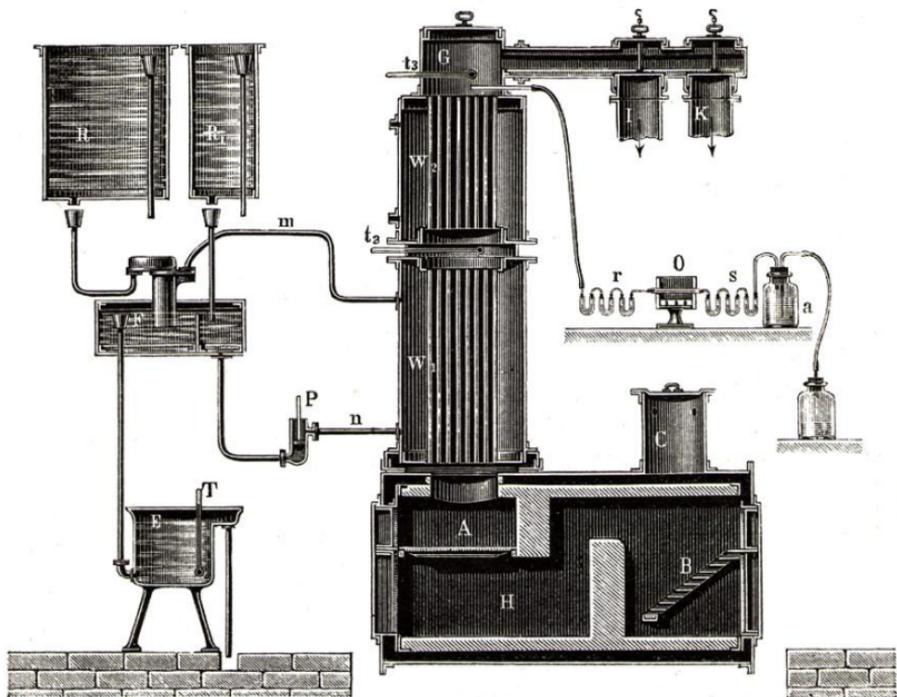


die Thermometerstände, durch einen Spiegel über dem Rohr *a* die Verbrennung beobachten und durch die Schnur *o* den Nührer in Bewegung setzen kann. Schalen, Lampen u. s. w. können im Verbrennungsraume auf einen flachen, dünnen Porcellanunterfatz gestellt werden. Die Ausführung der Versuche wird bei den einzelnen Brennstoffen besprochen werden —.

Nachtrag. Auf Anregung des Polytechnischen Vereins in München ist daselbst im Jahre 1878 eine Versuchsstation für Prüfung von Brennstoffen errichtet worden (S. 150); den Berichten von H. Bunte und J. Laurent über die Arbeiten der Station entnehmen wir folgende Angaben.

Nach der schematischen Darstellung Fig. 150 besteht die Versuchsanlage aus einem Herd *AB* und zwei über einander stehenden Röhrenkesseln. Der 3,6 m

Fig. 150.



lange, 1,3 m breite und 1,85 m hohe Herd ist für wagrechte und geneigte Roste eingerichtet; kurzflämmige Kohlen werden auf der Seite *A*, langflämmige auf der Seite *B* verbrannt. Das 4700 kg schwere Backsteinmauerwerk des Herdes ist mit einem Blechkasten umgeben, zwischen dessen durch Winkelisen und Stehholzen vertieften, 11 cm von einander abstehenden Wandungen Wasser umläuft. Die Feuerthüren sind hohl und mit dem Wasser des Herdes in Verbindung gesetzt, die Thüren der Aschenkasten sind zur Vermeidung der Strahlung mit vielen Bandeisen versehen, von denen die eine Reihe immer die Oeffnungen der vorhergehenden verdeckt und somit durch die eintretende Verbrennungsluft abgekühlt wird. Während eines Versuches wird an dem nicht benutzten Ende des Feuerherdes die Oeffnung

durch eine trockene Backsteinmauer ausgefüllt, Feuerthüren und die Thür zum Aschenkasten durch eine hohle, mit Wasser gefüllte Wand ersetzt. Das Speisewasser mündet in den mit Mannloch versehenen Dampfdom *C*, von welchem aus der entwickelte Dampf zu einem Calorimeter geleitet wird.

Die beiden Röhrenkessel von 1,2 m Durchmesser haben je 73 Rauchrohre von 50 mm Durchmesser. Der erste 2,07 m hohe Kessel *W*₁ hat einen Cubikinhalte von 1,9 cbm, eine Gesamtheizfläche von 24, bei normalem Wasserstande eine benetzte Heizfläche von 20 qm. Das Gesamtgewicht des Kessels beträgt 2290 kg. Der als Vorwärmer dienende zweite Kessel *W*₂ hat bei 1,5 m Höhe 1,3 cbm Cubikinhalte, 17 qm Gesamt- und 13 qm benetzte Heizfläche; er wiegt 1803 kg. Die Reinigung der Röhren geschieht von der mit hydraulischem Deckelverschluß versehenen Rauchkammer *G* aus. Die Rauchgase entweichen durch das Rohr *I* zu einem Luftfänger oder durch *K* unmittelbar zum Schornstein.

Um den durch Mitreißen von Wasser verursachten Fehler zu vermeiden, wird der gebildete Dampf mittelst Wasser verdichtet, dessen Temperaturzunahme die vom Kessel aufgenommene Wärme ergiebt. Zu diesem Zweck fließt aus zwei hochstehenden, durch eine Rotationspumpe stets bis zum Ueberlauf gefüllten Behältern *R* und *R*₁ durch im Boden angebrachte Oeffnungen eine durch Vorversuche festgestellte, stündlich etwa 3 cbm betragende Wassermenge in ein zweitheiliges Gefäß *F*. Ein Theil dieses Wassers wird mittelst der Pumpe *P* durch das Rohr *n* in den Kessel *W*₁ gedrückt, während der hier erzeugte Dampf wieder durch die Rohrleitung *m* nach *F* zurückkehrt und durch das aus dem Behälter *R* kommende Wasser verdichtet wird. Die vereinigten Wassermengen fließen in das Gefäß *E* mit eingesenktem Thermometer *T*. Herd, Kessel und Dampfleitungen sind jetzt mit schlechten Wärmeleitern umhüllt, was bei den 29 ersten Versuchen noch nicht der Fall war.

Zur Bestimmung der Wärmemengen, welche Feuerherd und Kessel durch Leitung und Strahlung verlieren, wurde das in ihnen befindliche Wasser durch Dampf aus einer Locomobile geheizt; das Mauerwerk wurde hierbei aus dem Kessel entfernt. Nachdem nun die Temperatur des im Feuerherde enthaltenen Wassers um einige Grade höher war als diejenige, bei welcher der Versuch stattfinden sollte, wurde der Herd mit einer Rotationspumpe verbunden, um fortwährend eine vollständige Mischung des im Herde enthaltenen Wassers zu bewerkstelligen, indem sie dasselbe aus dem unteren Theile des Herdes ansaugte, um es nach Bestimmung der Temperatur wieder nach oben zu befördern. Während 1 Stunde 45 Minuten sank die Temperatur von 66,9 auf 62,15, also um 4,75° oder stündlich 2,72°. Der Herd enthielt 2272 kg Wasser; der metallische Theil desselben besteht aus 5000 kg Schmiedeeisen und Gußeisen, dessen spezifische Wärme, zu 0,11 angenommen, einem Wasserwerth von 550 k entspricht, zusammen also 2822 kg. Der mit Wasser gefüllte Herd verlor demnach stündlich $2822 \times 2,72 = 7700$ W.-E. Die Holzverkleidung des Feuerherdes hat eine Gesamtoberfläche von 22,1 qm und eine Stärke von 6 cm, macht 1,33 cbm oder ein Gewicht von 740 kg. Die spezifische Wärme des Fichtenholzes zu 0,65 angenommen, ergiebt einen Wasserwerth von 480 kg. Die Außenseite der Verkleidung hatte, wie das Kesselhaus selbst, 30°; für die innere Seite, welche die Metall-

wandungen des Herdes fast berührt, wurde die mittlere Temperatur desselben, 63° , angenommen. Im Mittel betrug somit der Unterschied der Temperatur der Außenluft und der mittleren Wärme der Holzverkleidung 17° , zwischen Herd und Kesselhaus 34° . Der Wärmeverlust des Herdes betrug stündlich $2,82^{\circ}$, weshalb angenommen wurde, daß die Umhüllung mit einem nur halb so großen Temperaturüberschuß stündlich $1,36^{\circ}$ abgenommen habe, entsprechend $650 \text{ W.}=\text{E.}$ Der Gesamtwärmeverlust des Herdes betrug demnach $8350 \text{ W.}=\text{E.}$ Die Abkühlung des unteren Kessels wurde dadurch bestimmt, daß alle Viertelstunden die vom Manometer angezeigten Dampfspannungen abgelesen und dann nach Regnault in die entsprechenden Temperaturen umgerechnet wurden. Die stündliche Abkühlung betrug nur $5,95^{\circ}$. Der Kessel enthielt 977 kg Wasser, sein Eisengewicht 2290 kg , dessen spezifische Wärme, zu $0,113$ angenommen, 258 kg Wasser, zusammen also 1235 kg entspricht. Der mit Wasser gefüllte Kessel verlor demnach stündlich $7300 \text{ W.}=\text{E.}$ Die Umhüllung des Kessels besteht größtentheils aus Thon, dessen spezifische Wärme zu $0,23$ angenommen werden kann. Die so verkleidete Oberfläche des Kessels beträgt $5,8 \text{ qm}$, die Stärke der Umhüllung 9 cm und ihr Gesamtgewicht nach Angabe des Fabrikanten 850 kg , entsprechend einem Wasserwerth von 195 k. Die Außenseite der Umhüllung hatte etwa 60° , die innere Seite wurde gleich der des Kessels zu 145° angenommen, entsprechend einer mittleren Temperatur von $102,5^{\circ}$. Der Ueberschuß dieser Mitteltemperatur über die Außenluft beträgt somit $72,5^{\circ}$. Macht man nun die gleiche Annahme wie beim Feuerherd, so ergibt sich, daß, während der Kessel mit einem Temperaturüberschuß von 115° stündlich $5,95^{\circ}$ verlor, die Umhüllung eine Temperaturabnahme von $3,75^{\circ}$ gehabt haben wird, entsprechend $731 \text{ W.}=\text{E.}$ Danach ergibt sich der Gesamtwärmeverlust zu $8031 \text{ W.}=\text{E.}$ Der in gleicher Weise bestimmte Wärmeverlust des oberen Kessels ergab $3726 \text{ W.}=\text{E.}$ Zur Bestimmung der beim Oeffnen der Feuerthüren durch Ausstrahlung verlorenen Wärmemenge wurde die Wärme gemessen, welche die geschlossenen Feuerthüren in Folge der Strahlung des Kofes gegen dieselben aufnehmen. Zu diesem Zweck wurde das Schutzblech, mit welchem sie sonst versehen sind, entfernt und die innere Seite gut geschwärzt. Die von den Feuerthüren aufgenommene Wärme wurde nun in der Art bestimmt, daß die Temperatur des Wassers beim Eintritt wie beim Austritt aus den Thüren, sowie die gesammte während der Dauer des Versuches durchströmte Wassermenge gemessen wurde. Auf diese Weise wurde festgestellt, daß die beiden Thüren stündlich nur $8800 \text{ W.}=\text{E.}$ aufnehmen, so daß, da die Thüren während einer Stunde nur zwei Minuten lang offen sind, dieser Verlust vernachlässigt wurde.

Zur Untersuchung der Rauchgase wurden dieselben zunächst durch Absorptionsröhren *r* geleitet, welche Kohlen säure mit Wasser zurückhalten, dann durch ein Rohr *O* mit glühendem Kupferoxyd, um Wasserstoff und Kohlenoxyd zu verbrennen, so daß das gebildete Wasser und Kohlendioxyd von den Röhren *s* zurückgehalten wurde, der Stickstoff und die überschüssige Luft sich aber in der etwa 20 l fassenden Flasche *a* sammelten. Die Temperatur t_3 wurde mit Quecksilberthermometer, t_2 aber mit einem Metallpyrometer von Dechsele und einem elektrischen Pyrometer von Siemens (S. 50) bestimmt. Unter Benützung dieser Temperaturen konnte mit der Linder'schen Formel, wie vorauszusehen war (S. 141),

kein brauchbares Resultat erzielt werden, so daß die Rauchgasmengen lediglich auf Grund der chemischen Analyse berechnet wurden.

Vor Beginn eines jeden Versuches wurde geheizt, bis nach zwei bis vier Stunden die Anlage in allen ihren Theilen den Beharrungszustand erreicht hatte und die Calorimeter eine nahezu constante Temperatur zeigten. Von Zeit zu Zeit wurden aus dem Rauchkanal Gasproben auf ihren Kohlen säuregehalt untersucht und danach der Rauchschieber so lange gestellt, bis der beabsichtigte Kohlen säuregehalt erreicht war. Nun wurden die auf dem Roost liegenden glühenden Kohlen in einen tarirten eisernen Kasten gebracht, gewogen, wieder auf den Roost gegeben und von da ab die Menge des aufgeworfenen Brennmaterials genau bestimmt. Die am Schluß des Versuches noch vorhandenen glühenden Kohlen wurden zurückgewogen.

Als Beispiel der Berechnungen möge folgender Versuch mit Ruhrkohlen angeführt werden. Bei 0,4 qm eines grobspaltigen Planrostes, einer Kohlen schicht von 20 cm, welche alle zehn Minuten ergänzt wurde, ergaben sich innerhalb sieben Stunden:

	kg
Glut am Anfang des Versuches	6,5 Kohle
Aufgegeben während des Versuches	172,3 "
Am Ende lag auf dem Roost	26,2 "
Somit verbrannt im Ganzen	152,6 "
Stündlich verbrannt	21,8 "

Das Gewicht der Asche im Aschenfall betrug 15,3 Proc. der verbrannten Kohle. Die mittlere Temperatur des Calorimeters des Herdes betrug 31,5°, des Kessels 33,1 und des Vorwärmers 23,3°, die Temperatur des Condensationswassers 9,3°, der Rauchgase nach dem ersten Kessel ($t_2 =$) 380°, nach dem zweiten Kessel ($t_3 =$) 243°, des Kesselhauses 19°.

Durch die Calorimeter flossen stündlich folgende Wassermengen: Calorimeter des Feuerherdes 962 l, des Kessels W_1 2973 l, des Kessels W_2 1079 l.

Danach berechneten sich folgende Werthe:

	W. = G.
1) Feuerherd: Vom Calorimeter aufgenommen 7×962 (31,5 — 9,3) =	149 495
Im Calorimeter geblieben 92 (29 — 26,2) =	258
Im Herd geblieben 2660 (23,5 — 43,5) =	-40 032
Strahlung des Herdes $7 \times 500 =$	3 500
„ des Calorimeters $7 \times 350 =$	2 450
Zusammen	115 671
2) Kessel W_1 : Vom Calorimeter aufgenommen 7×2973 (33,1 — 9,3) =	495 302
Im Calorimeter geblieben 252 (31,2 — 21) =	2 570
Dampfverbrauch der Maschine $7 \times 900 =$	6 300
Strahlung des Kessels $7 \times 7068 =$	49 476
„ des Calorimeters $7 \times 350 =$	2 450
„ des Wasserbehälters $7 \times 250 =$	1 750
Zusammen	557 848
3) Vorwärmer W_2 : Vom Calorimeter aufgenom. 7×1079 (23,3 — 9,3) =	105 742
Im Calorimeter geblieben 252 (21,5 — 12) =	2 394
Im Kessel geblieben $99 \times 0,28$ (100 — 9,6) =	-2 506
Strahlung des Kessels $7 \times 3872 =$	27 104
Zusammen	132 734

Nach den Formeln von Linde würde sich ein Wärmeverlust durch die Rauchgase ergeben von $132\,734 \frac{243 - 19}{380 - 243} = 217\,025 \text{ W.} \cdot \text{C.}$ und eine Anfangstemperatur von $380 + \frac{3656}{870} (380 - 243) = 955^{\circ}$.

Die während $5\frac{1}{2}$ Stunden abgeseugten Rauchgase enthielten:

Kohlensäure	6,12
Kohlenoxyd	0,89
Wasserstoff	0,10
Sauerstoff	14,21
Stickstoff	78,68

Bunte stellt nun folgende Berechnung an:

1 cbm Kohlenoxyd oder Kohlensäure enthält 0,5364 kg Kohlenstoff, 1 cbm der obigen Rauchgase somit $(0,0612 + 0,0089) 0,5364 = 0,0376 \text{ kg.}$ Die verbrannte Ruhrkohle enthielt:

Kohlenstoff	81,60
Wasserstoff	4,21
Sauerstoff und Schwefel	5,48
Asche	6,04
Wasser	2,67

1 kg Kohle enthielt somit 816 g Kohlenstoff, so daß dafür $816 : 37,6 = 21,7 \text{ cbm}$ trockene Rauchgase nach dem Schornstein entweichen. Die Temperatur derselben war 224° höher als die äußere Luft, deren specifische Wärme, zu 0,307 angenommen, einen Wärmeverlust von $0,307 \times 21,70 \times 224 = 1492 \text{ W.} \cdot \text{C.}$ für 1 kg Kohle giebt. Daß hygroskopische Wasser und Verbrennungswasser erfordert bei 100° für 1 kg Kohle $0,4059 \times 637 = 259 \text{ W.} \cdot \text{C.}$, die weitere Erwärmung auf $224^{\circ} = 0,475 \times 124 \times 0,4059 = 24 \text{ W.} \cdot \text{C.}$, somit ergibt sich ein Gesamtwärmeverlust durch die Rauchgase von $1492 + 283 = 1775 \text{ W.} \cdot \text{C.}$ Die Verbrennungswärme von 1 cbm Wasserstoff zu 3088 W.·C., von 1 cbm Kohlenoxyd zu 3007 W.·C. angenommen, ergibt für die unvollständige Verbrennung einen Wärmeverlust von $0,0089 \times 3007 = 26,76 \text{ W.} \cdot \text{C.}$ für Kohlenoxyd und $0,001 \times 3088 = 3,09 \text{ W.} \cdot \text{C.}$ für Wasserstoff, oder für 1 kg Kohle das 21,7 fache, somit 647 W.·C., daher Gesamtverlust durch die Rauchgase 2422 W.·C. Die Asche enthielt für 1 kg Kohle 40,95 g Kokes, ergab somit $40,95 \times 80,8 = 331 \text{ W.} \cdot \text{C.}$ Wärmeverlust, so daß der Gesamtbrennwerth der Kohle 8037 W.·C. betrug.

Auf die mehrfachen Angriffe von A. Wagner¹⁾ gegen diese Versuche kann nur verwiesen werden, da sie Verfasser nicht ganz für zutreffend hält. Zu bedauern ist jedoch, daß zu diesen mit so großem Aufwand an Arbeit und Geld ausgeführten Versuchen, anscheinend nur der unglücklichen Linde'schen Formel zu Liebe, eine so schlechte Kesselconstruktion gewählt wurde. Während sonst bei jeder rationellen Feuerung die Gase wenigstens einmal durch Herunterführen gestaut werden, steigen sie hier in den Röhren des Kessels und Vorwärmers unmittelbar nach oben, ohne irgend welche Gelegenheit zu haben, sich vorher gehörig zu mischen, so daß es sehr zweifelhaft ist, ob die Gasproben wirklichen Durchschnittswerthen entsprechen; daß außerdem die Bestimmung der durch Leitung und Strahlung verlorenen Wärme in hohem Grade mangelhaft ist, bedarf keines besonderen Nach-

¹⁾ Deutsch. Industrieztg. 1880, S. 155, 314; Zeitschr. f. analyt. Chem. 1880, 434.

weise. Wenn auch die ganze Versuchsanordnung für spätere Untersuchungen manchen werthvollen Fingerzeig giebt und die von H. Bunte ausgeführten Analysen sehr beachtenswerth sind, so wird man doch bei späteren Brennwerthbestimmungen vor allen Dingen sich nach einer besseren Kesselconstruction umzusehen haben (vergl. S. 148).

Für genaue Brennwerthbestimmungen wird man wohl immer auf die noch mehrfach zu erwähnenden kleinen Calorimeter (S. 159) zurückgreifen müssen.
